ABSORPTIONS-SPECTRALANALYSE SEHR VERDÜNNTER LÖSUNGEN.

HABILITATIONSSCHRIFT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYER. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER VENIA DOCENDI

VORGELEGT

VON

Dr. OSCAR KNOBLAUCH

AUS HALLE A/S.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH.

1891.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535709_0059

ABSORPTIONS-SPECTRALANALYSE SEHR VERDÜNNTER LÖSUNGEN.

HABILITATIONSSCHRIFT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYER. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER VENIA DOCENDI

VORGELEGT

VON

Dr. OSCAR KNOBLAUCH

AUS HALLE a/S.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH.

1891.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

So vielfache Beobachtungen auch über die Absorption gelöster Substanzen vorliegen, so ist doch nur selten messend verfolgt worden, welchen Einfluss die Concentration der untersuchten Lösung auf das Absorptionsspectrum ausübt. Nur vereinzelte Arbeiten beschäftigen sich speciell mit der Untersuchung, ob auf die Helligkeit und den Charakter des Spectrums nicht nur die Anzahl der von dem Lichtstrahl durchsetzten, absorbirenden Molecüle, sondern auch der Grad der Vertheilung derselben innerhalb des Lösungsmittels von Einfluss ist. Und doch ist diese Frage von besonderem Interesse, namentlich wenn die Verdünnung der Lösungen bis zu möglichst weiten Grenzen ausgedehnt wird. Denn der *Grad der Vertheilung* der Molecüle übertrifft in den verdünnten Lösungen vielfach bei Weitem denjenigen im Gaszustande unter Atmosphärendruck, und es werden in ihnen daher die Eigenschaften des isolirten Molecüles besonders deutlich zum Ausdruck kommen. Durch die experimentelle Bestimmung der Absorption der verdünnten Lösungen ist also gleichzeitig die Möglichkeit gegeben, weitere Schlüsse über die in den Molecülen wirksamen Kräfte zu ziehen.

Unter diesem Gesichtspunkte ist die spectralanalytische Untersuchung für eine Reihe von Körpern in Folgendem durchgeführt.[1]) Die Concentrationsintervalle der untersuchten Lösungen waren möglichst weit gewählt, so verhielt sich z. B. bei Eosinnatrium der Salzgehalt zweier miteinander verglichener Lösungen etwa wie 18000:1.

1) Bei der Voruntersuchung, welche eine Auswahl der zur Beobachtung geeigneten Körper bezweckte, hat mich im Sommer 1890 Hr. W. Böhlendorff unterstützt, welcher über dieselbe in seiner Inaugural-Dissertation (Erlangen 1890) bereits eine Mittheilung gemacht hat. Die nachstehend veröffentlichten Beobachtungsreihen sind von mir im Winter 1890/91 sämmtlich neu angestellt worden.

Ist J_0 die Intensität des auffallenden, J diejenige des durch eine absorbirende Substanz hindurchgegangenen Lichtes, so ist J bei einer bestimmten Temperatur abhängig von der Wellenlänge λ, ferner von der Concentration c und endlich der Dicke der absorbirenden Schicht d. Bei gleichbleibender Concentration ändert sich mit veränderter Schichtdicke d die Helligkeit proportional mit e^{-d}; andererseits ist sie bei gleichbleibender Schichtdicke, dagegen veränderter Concentration proportional zu $e^{-\varphi(c,\lambda)}$, wobei $\varphi(c,\lambda)$ eine Function von c und λ darstellt. Ganz allgemein ist also die durch die absorbirende Substanz hindurchgehende Lichtmenge J durch die Gleichung ausgedrückt:

$$J = J_0\, e^{-d\,.\,\varphi(c,\lambda)}.$$

Hat die Aenderung der Concentration allein eine veränderte Vertheilung der gelösten Substanz innerhalb des Lösungsmittels zur Folge, ohne gleichzeitig die Beschaffenheit der gelösten Molecüle zu beeinflussen, so wird eine Vergrösserung von c keine andere Rolle spielen als eine Vergrösserung von d, es ist also $\varphi(c,\lambda)$ für eine bestimmte Wellenlänge λ der Concentration c einfach proportional. Die Untersuchung, ob die Function $\varphi(c,\lambda)$ diese Eigenschaft besitzt, bildet einen Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit.

Die obige Gleichung geht alsdann über in:

$$J = J_0\, e^{-a\,.\,cd},$$

wo die Constante a bei einer bestimmten Temperatur allein von der Wellenlänge abhängig ist.

Die Gleichung drückt das Beer'sche Absorptionsgesetz [1]) aus.

Dasselbe ist durch photometrische Messungen u. A. von Bunsen und Roscoe [2]), Zöllner [3]), Vierordt [4]), Glan [5]), Pulfrich [6]) und Ketteler und Pulfrich [7]) geprüft worden. Innerhalb nicht allzuweiter Concentrationsgrenzen hat es sich

1) Beer, Pogg. Ann. **86.** p. 78. 1852.

2) R. Bunsen und H. E. Roscoe, Pogg. Ann. **101.** p. 248. 1857.

3) F. Zöllner, Pogg. Ann. **109.** p. 244. 1860.

4) K. Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren etc. Tübingen 1873.

5) P. Glan, Wied. Ann. **3.** p. 54. 1878.

6) C. Pulfrich, Wied. Ann. **14.** p. 177. 1881.

7) E. Ketteler u. C. Pulfrich, Wied. Ann. **15.** p. 337. 1882.

soweit bestätigt gezeigt, dass man auf Grund desselben eine Colorimetrie[1]) gegründet hat, bei welcher man bei bekanntem Werthe von a aus dem beobachteten Werthe von J die unbekannte Concentration c berechnet. — Abweichungen von dem Gesetz beobachteten nach der gleichen Beobachtungsmethode u. A. Settegast[2]), Walter[3]), C. v. Noorden[4]) und J. Marshall.[5])

Ausser durch photometrische Messung lässt sich das Gesetz auch in der Weise prüfen, dass in Absorptionsspectren verschiedener Concentrationen einer gelösten Substanz die Grenze der totalen Absorption eines Spectralendes oder die Lage und Breite eines Absorptionsstreifens bestimmt wird. Die Concentrationen sind dabei jedoch so zu wählen, dass die Verringerung der Concentration c durch eine entsprechende Vergrösserung der absorbirenden Schichtdicke d compensirt wird, dass also für die verschiedenen Lösungen das Product cd denselben Werth behält. Alsdann trifft ein Lichtstrahl in den verschiedenen Lösungen auf die gleiche Menge der absorbirenden Substanz, es erleiden daher bei Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes die einzelnen Spectralregionen durch die Absorption die gleiche Schwächung. Trotz der Verschiedenheit der Concentrationen wird somit in den Spectren aller Lösungen bei Gültigkeit des Beer'schen Absorptionsgesetzes die Grenze einer totalen Absorption oder eines Absorptionsstreifens die gleiche Lage haben, während sich Abweichungen von dem Gesetz durch Verschiebungen dieser Grenzen zu erkennen geben.

Mit Hülfe dieser Beobachtungsmethode fand z. B. Lippich[6]) bei salpetersaurem Didym, Russel[7]) bei Kobaltchlorid für eine concentrirte Lösung ein anderes Spectrum als für eine verdünnte, also keinen Parallelismus zwischen Concentration c und Schichtdicke d.

---

1) K. Vierordt, l. c. und: „Die quantitative Spectralanalyse in ihrer Anwendung auf Physiolgie etc. Tüb. 1876"; ferner G. und H. Krüss: „Kolorimetrie und quantitative Spectralanalyse in ihrer Anwendung in der Chemie 1891". (An letzterer Stelle findet sich die Literatur zusammengestellt und besprochen.)

2) H. Settegast, Wied. Ann. **7.** p. 242. 1879.

3) B. Walter, Wied. Ann. **36.** p. 518. 1889.

4) 5) Vgl. G. und H. Krüss, l. c. p. 209 bez. 211.

6) F. Lippich, Silliman Journ. (3) **13.** p. 304. 1877.

7) W. J. Russel, Proc. Roy. Soc. **32.** p. 258. 1881.

Soll die Absorptionsfähigkeit gelöster Molecüle bis zu äusserster Verdünnung verfolgt werden, um daraus Schlüsse über die sie bedingende Constitution der Lösung zu ziehen, so handelt es sich zunächst um die Bestimmung, innerhalb welcher Grenzen das Beer'sche Gesetz gültig ist. Denn jede Abweichung von demselben deutet auf eine chemische oder physikalische Aenderung der Lösung hin, wobei sich bei zunehmender Verdünnung entweder der Einfluss des Lösungsmittels auf die gelösten Molecüle oder der letzteren aufeinander geändert haben muss. Die Prüfung des Beer'schen Gesetzes liefert somit gleichzeitig eine Bestimmungsmethode für die Constitution der Lösungen, welche an Empfindlichkeit und Genauigkeit wohl alle anderen Methoden übertrifft. Die Vorzüge derselben beruhen u. a. auf Folgendem:

1) Der Genauigkeitsgrad der Beobachtung ist für die concentrirteste wie für die verdünnteste Lösung der gleiche. Der Verdünnung ist daher keine Grenze gesetzt, da selbst eine sehr grosse Verminderung der Concentration, ohne experimentelle Schwierigkeiten hervorzurufen oder die Genauigkeit der Beobachtung zu beeinträchtigen, durch eine Vergrösserung der Röhrenlänge compensirt werden kann.

Bei der Bestimmung der electrischen Leitfähigkeit z. B. leidet die Sicherheit der Bestimmung bei starken Verdünnungen erheblich durch die unvermeidlichen Verunreinigungen des Lösungswassers, welche unter Umständen mehr Electricität überführen als die hinzugefügte gelöste Salzmenge. Die gleichen Verunreinigungen üben bei den Absorptionsversuchen keinen störenden Einfluss aus.

Um ferner die bei der Lösung eventuell stattfindende Volumenänderung zur Untersuchung der Constitution herbeizuziehen, müssten für die verdünnten Lösungen entsprechend vergrösserte Apparate Anwendung finden, deren Herstellung durch technische Ursachen erschwert wird, oder es müssten die Wägungen eine übergrosse Genauigkeit erreichen. Bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung, des osmotischen Druckes oder der Molecularrefraction werden bei starken Verdünnungen die zu messenden Grössen so klein, dass sie sich der Beobachtung fast entziehen und mit grosser Genauigkeit nicht mehr bestimmt werden können.

2) Ein anderer Vorzug der Spectralanalyse, welchen viele andere Beobachtungsmethoden nicht bieten, ist der, dass in genau definirbarer und nicht hypothetisch angenommener Weise der Einfluss aus der Erscheinung eliminirt werden kann, der dem Lösungsmittel an sich zukommt. Derselbe äussert sich in unserem Falle in einer einfachen Addition, indem sich das Absorptionsspectrum des Lösungsmittels über dasjenige des gelösten Körpers in der Lösung lagert und daher in denkbar einfachster Weise berücksichtigt werden kann. Dies ist bei den anderen Methoden keineswegs immer der Fall. Die electrische Leitfähigkeit z. B. ist nicht nur abhängig von der Grösse und dem Bau der gelösten Molecüle oder Atome, sondern auch von der Wechselwirkung zwischen diesen und den Molecülen des Lösungsmittels. Die Contraction der Lösungen ist sowohl abhängig von der Contraction des gelösten Körpers als derjenigen des Lösungsmittels. Ebenso wenig kann in den anderen Erscheinungen die Rolle, welche das Lösungsmittel an sich dabei spielt, und die Veränderungen, welche es eventuell erleidet, in einfacher Weise festgestellt und eliminirt werden. Hierauf kommt es jedoch in erster Linie an, wenn Veränderungen in der Constitution des gelösten Körpers nachgewiesen werden sollen. In dieser Hinsicht ist der spectralanalytischen Methode z. B. die Bestimmungsweise des Molecularmagnetismus von G. Wiedemann[1]) vergleichbar, die sich aber auch nur auf relativ concentrirte Lösungen anwenden lässt.

Da es sich bei der Prüfung des Beer'schen Gesetzes um eine Vergleichung zweier Spectren handelt, so verdient die Methode der Compensation von Concentration und Schichtdicke schon aus dem Grunde vor der photometrischen den Vorzug, weil bei der letzteren die Fehler von zwei voneinander unabhängigen Beobachtungsreihen in das Resultat eingehen, während bei der ersteren nur eine einzige Beobachtung nothwendig ist, welche eventuell sogar verschiedenartige Abweichungen von dem Gesetz in verschiedenen Theilen des Spectrums mit einem Blick übersehen lässt.

Kaum noch anwendbar ist die photometrische Methode, wenn die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes innerhalb mög-

1) G. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 45. 1878.

lichst weiter Concentrationsintervalle geprüft werden soll. Die stark verdünnten Lösungen müssen alsdann in grossen Schichtdicken untersucht werden, da ihr Absorptionscoëfficient gewöhnlich so klein ist, dass in kleiner Schicht eine Absorptionswirkung überhaupt nicht mehr bemerkbar ist. Bei einer Schichtdicke von einigen Metern Länge rufen aber geringe Ungenauigkeiten der Einstellung eine Veränderung der Gesammthelligkeit hervor, welche bei der photometrischen Methode bereits zu fehlerhaften Beobachtungen führt, während sie bei der Compensationsmethode noch keine Verschiebung der Absorptionsgrenzen zur Folge hat.

Aus diesem Grunde ist in den nachstehend mitgetheilten Versuchen, bei welchen die verdünnten Lösungen in 8 m langer Schicht beobachtet wurden, die Methode der Compensation benutzt worden. Die untersuchten Substanzen (s. p. 9) zerfallen in solche mit einseitiger Absorption eines Spectralendes (Gruppe *A*) und solche mit einem oder mehreren Absorptionsstreifen (Gruppe *B*, *C*, *D*). Bei den letzteren wurde ausser auf die Prüfung des Beer'schen Gesetzes noch ein besonderes Gewicht auf den Vergleich der Absorptionsspectren der Salze einer und derselben Gruppe gelegt.[1])

Die stark verdünnten Lösungen sind neuerdings vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, deren Resultate durch die von Arrhenius[2]) aufgestellte Hypothese, nach welcher die gelösten Molecüle in ihre Ionen zerfallen sind, eine zusammenfassende Erklärung finden sollen. Die Schlüsse, welche aus der Theorie für die Absorptionsspectra von Lösungen zu ziehen sind, sind experimentell noch nicht geprüft worden. G. u. H. Krüss[3]) sprechen die Vermuthung aus, dass einige

1) Von der Untersuchung der Kobaltsalze, Kobaltsulfat und Kobaltacetat, wurde abgesehen. Sie zeigen in wässeriger Lösung beide einen breiten Absorptionsstreifen, dessen Mitte ungefähr auf der Fraunhofer'schen Linie *E* liegt. Die Lage des Streifens ist für beide Salze nur wenig verschieden, ausserdem sind seine Grenzen sehr unbestimmt und verwaschen, so dass der Unterschied der Lage für beide Salze sich nicht mit hinreichender Sicherheit hätte bis zu der äussersten Verdünnung verfolgen lassen.

2) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. **1.** p. 631. 1887.

3) Krüss, l. c. p. 148.

Abweichungen von dem Beer'schen Gesetze durch die Dissociationshypothese ihre Erklärung finden dürften. Zur Prüfung dieser Schlüsse eignen sich besonders die verdünnten Lösungen von Salzen, welche grosse Absorptionscoëfficienten besitzen, es sind jedoch z. B. Substanzen auszuschliessen, bei denen nach der gewöhnlichen Anschauungsweise eine Hydratbildung oder eine Hydrolyse stattfindet, bei denen also eventuell eine mit der Verdünnung verbundene Farbenänderung nicht nur durch eine fortschreitende Dissociation, sondern auch durch die chemische Veränderung der Lösung eine Erklärung finden könnte. Es gehören dahin u. a. Kupferchlorid, Kupferbromid, Kobaltchlorid.

Für die im Folgenden besprochenen Substanzen soll eine solche Prüfung am Schluss (p. 40) durchgeführt werden.

Die vorliegende Arbeit wird somit in folgende Abschnitte zerfallen:

I. Beschreibung der experimentellen Anordnung.

II. Beobachtungen an:

A. Pikrinsäure, Kaliumchromat, Kaliumbichromat, Kaliumferricyanid, Kupfersulfat.

B. Chromchlorid, Chromisulfat, -nitrat, -acetat, -oxalat, Chromalaun, oxalsaures Chromoxydkali.

C. Uranylnitrat, -acetat, -chlorid.

D. Eosin, Eosinnatrium, -kalium, -silber, -aluminium, -kupfer.

III. Vergleich der Beobachtungsresultate mit den Folgerungen aus der Dissociationshypothese von Arrhenius.

I. Experimentelle Anordnung.

Zu den Beobachtungen diente ein Spectralapparat von den gleichen Dimensionen, wie ihn Hr. Acworth[1]) benutzt hat. Der Apparat kann mit Hülfe eines im Innern des Statives drehbaren Conus um eine verticale Axe gedreht werden. Diese Einrichtung bot für die Beobachtung einen unten zu besprechenden grossen Vortheil.

Zum Fixiren einer bestimmten Stelle des Spectrums wurde ein im Ocular vertical gespannter Cocoufaden benutzt; durch

1) J. J. Acworth, Wied. Ann. 42. p. 374. 1891.

zwei seitlich verschiebbare Ocularblenden konnte dabei eine bestimmte Spectralgegend ausgeblendet werden. Die Wellenlänge der betreffenden Spectralregion wurde durch die Vergleichsscala bestimmt, welche mit Hülfe der Fraunhofer'schen Linien geaicht war. Zur Beleuchtung derselben diente eine mit dem Stativ des Spectralapparates durch einen Träger fest verbundene Gaslampe.

Es kam in vorliegender Arbeit weniger auf absolute Bestimmungen der Wellenlängen von Absorptionsstreifen, als auf den Vergleich der Spectren theils verschiedener Concentrationen desselben Salzes (z. B. Eosinnatrium), theils verschiedener Salze (z. B. Eosinnatrium und Eosinaluminium) an. Diese liessen sich bei mässiger Dispersion des Apparates besser ausführen als bei starker, weil erstere eine leichtere Uebersicht über das gesammte Spectrum gestattet.

Um zu entscheiden, ob beobachtete Verschiebungen einer Absorptionsgrenze nicht etwa durch eine verschiedene Helligkeit des Spectrums bedingt seien, wurde die Lage der Grenze auch bei verschiedener Breite des Collimatorspaltes bestimmt.

Die concentrirten Lösungen befanden sich in Trögen, die zunächst aus einer mittleren planparallelen Glasplatte von der Form [U] bestanden, deren Ausschnitt die Breite von ca. 1 cm besass. Auf diese Platte wurden an beiden Seiten planparallele Glasplatten mit Hausenblase aufgekittet. — Die Dicke der mittleren Platte, also die Dicke der absorbirenden Schicht, betrug bei verschiedenen Trögen 0,12—1,8 cm. Durch Einschieben von Schulz'schen Glaskörpern von verschiedener Dicke, konnte die absorbirende Schichtdicke innerhalb weiter Grenzen verändert werden. Es war somit möglich, für eine concentrirte Lösung eine solche Schichtdicke auszuwählen, welche das Absorptionsspectrum möglichst klar zur Anschauung brachte.

Die kleinste Schichtdicke, welche mit Hülfe der Tröge und mit Einfügung von Schulz'schen Körpern erreicht werden konnte, war 0,043 cm. War selbst diese Schichtdicke noch zu gross, um unter Umständen bei stark färbenden Substanzen (wie z. B. bei den Eosinsalzen) Einzelheiten im Absorptionsspectrum erkennen zu lassen, so wurde von der concentrirten Lösung ein Tropfen zwischen zwei Glasplatten

gebracht. Die Dicke der Schicht lässt sich in diesem Falle allerdings nicht mehr bestimmen. Durch Einschieben einzelner oder mehrerer Glimmerstückchen zwischen die vier Ecken der Glasplatten lässt sich die Entfernung derselben variiren und die Dicke der absorbirenden Schicht einigermaassen schätzen.

Die Tröge mit den concentrirten Lösungen waren auf einer Schlittenvorrichtung *D* (s. Tafel) angebracht, ähnlich der von Kock[1]) benutzten. Dieselbe gestattete in bequemer Weise die Lösung in den Gang der Lichtstrahlen ein- und auszuschalten.

Die stark verdünnten Lösungen befanden sich in Röhren von 3,5 cm lichter Weite. Dieselben waren an den Enden umgekröpft und wurden durch planparallele Glasplatten, die mittelst Siegellack aufgekittet waren, geschlossen. Zum Einfüllen der Lösungen befanden sich an den Röhren, senkrecht zur Axe, je zwei Ansatzrohre. Durch Hintereinanderstellen mehrerer Röhren war es möglich, den Lichtstrahl in der verdünnten Lösung eine 8 m lange Schicht durchlaufen zu lassen. Dazu wurden zwei 3 m und eine 2 m lange Röhre benutzt. Dieselben ruhten je in zwei $\vee$ förmigen Holzlagern, welche von eisernen Stativen gehalten wurden. — Eine gewisse Schwierigkeit bot die erste Einstellung der Röhren, bei welcher ein paralleles, horizontal verlaufendes Lichtbündel axial durch die Röhren geleitet werden sollte, ohne Reflexionen im Innern derselben zu erleiden. Da die Endflächen der Röhren nicht genau parallel waren, so erfuhr der Lichtstrahl in den mit der Lösung gefüllten Röhren eine Ablenkung. Zur Einstellung wurden sie mit destillirtem Wasser gefüllt; der axiale Durchgang blieb dann auch gewahrt, wenn das Wasser durch die zu untersuchende verdünnte Lösung ersetzt wurde. — Zum Füllen der Röhren waren ungefähr 6 Liter nöthig.

Als Lichtquelle diente eine electrische Bogenlichtlampe von Schuckert, deren Strahlen durch eine Linse parallel gemacht wurden. — Die Benutzung derselben wurde wesentlich dadurch erleichtert, dass erstens die Höhe der Kohlenspitzen gegenüber der Linse verändert werden und zweitens der die Lampe tragende Tisch durch eine Zahnstange mit

1) E. Kock, Wied. Ann. 32. p. 167. 1887.

Sperrhaken gehoben und gesenkt werden konnte. Dadurch war es möglich, dem benutzten Lichtbündel jede beliebige Höhe und Richtung zu geben.

Durch ein kreisförmiges Diaphragma wurde ein Lichtbündel ausgeschnitten. Dasselbe durchlief (vgl. d. Zeichn. auf d. Taf.) die zwei 3 m langen Röhren *A* und *B*, wurde an dem Prisma *P* total reflectirt und gelangte durch die 2 m lange Röhre *C* zum Spectralapparat *S*. — Das Spectrum der in diesen Röhren befindlichen verdünnten Lösung sollte verglichen werden mit demjenigen einer entsprechenden concentrirten, für welche das Product aus Concentration und Schichtdicke den gleichen Werth besass wie bei der ersten. Dieser Vergleich wurde durch die erwähnte Möglichkeit, den Spectralapparat um eine verticale Axe drehen zu können, sehr erleichtert.

Das Lichtbündel der electrischen Lampe traf, bevor es in die Röhre *A* gelangte, auf eine planparallele Glasplatte *E*, die einen Theil des Lichtes nach dem Spiegel *F* reflectirte, welcher das Licht durch den mit der concentrirten Lösung gefüllten Trog nach dem Spectralapparat warf. Durch Drehen des Spectralapparates um die erwähnte verticale Axe war es möglich, bald das durch die verdünnte, bald das durch die concentrirte Lösung gegangene Licht auf den Collimatorspalt fallen zu lassen und die Absorptionsspectra unmittelbar nach einander zu beobachten. Mit Hülfe des Schlittens *D* war es dem Beobachter ferner noch möglich, ohne sich im Laufe der Beobachtungsreihe vom Apparat zu entfernen, die Spectra dieser beiden Lösungen mit Lösungen anderer Concentration oder Lösungen anderer Salze vergleichen zu können. — An der Glasplatte *E* wird nur der kleinere Theil des auffallenden Lichtes reflectirt, während der grössere hindurchgeht. Der erste wird noch geschwächt durch die Reflexion an dem Spiegel *F*. Da jedoch auch der durch *E* hindurchgehende Theil durch die Reflexion an den Endflächen der Röhren *A*, *B*, *C*, den Kathetenflächen des total reflectirenden Prismas *P* und durch die diffuse Reflexion an den im Lösungswasser enthaltenen Staubtheilchen eine erhebliche Schwächung erleidet, so ist die Helligkeit des auf den beiden Wegen zum Spectralapparat gelangenden Lichtes nahezu die gleiche.

Die Angabe der Concentration, z. B. 5 gdm^{-3}, soll bedeuten,

dass 5 g des gelösten Körpers in 1 Liter der Lösung enthalten sind. Aus dieser Concentrationsangabe ist für jede Lösung berechnet, in welcher Anzahl von Litern eine dem Moleculargewicht entsprechende, in Grammen gemessene Gewichtsmenge der betreffenden Substanz gelöst ist. Um die Resultate der Absorptionsbeobachtungen direct vergleichbar zu machen mit den Folgerungen, welche aus anderweitig vorliegenden Bestimmungen der molecularen electrischen Leitfähigkeit der Lösungen gezogen worden sind, ist dabei nicht das chemische Moleculargewicht, sondern das sogenannte Grammäquivalent zu Grunde gelegt.[1]) Ausserdem ist für jede Lösung der Druck p in Atmosphären berechnet, welchen die gelösten Molecüle im gasförmigen Zustande bei demselben Grade der Vertheilung ausüben würden, unter der Annahme, dass bei 0^0 und 760 mm 1 Grammmolecül das Volumen von 22,32 Litern besitzt. — Die angewandten Verdünnungen nähern sich oft den äussersten bei den Gasen durch Druckverminderung erreichten Grenzen (vgl. z. B. Aluminiumeosin, wo dem Salzgehalt der Lösung 2 nur ein Druck von $^1/_{3\,800\,000}$ Atmosphären entspricht).

Die concentrirte Lösung soll im Folgenden als „Lösung 1“ oder als „Ausgangslösung“, die verdünnte Lösung als „Lösung 2“ bezeichnet werden. Als Lösungsmittel diente ausschliesslich Wasser. Lösung 2 wurde aus Lösung 1 oder einer Lösung geringerer Concentration in der Weise hergestellt, dass eine mit der Pipette entnommene Menge in einer grossen Glasflasche mit Wasser auf 6,5 Liter aufgefüllt wurde. Die Lösung wurde stets sogleich nach der Herstellung untersucht, weil es sich zeigte, dass bei längerem Stehen zuweilen eine chemische Veränderung in den stark verdünnten Lösungen vor sich ging.

Die jeder der untersuchten Substanzen vorangeschickten Zahlenangaben haben folgende Bedeutung: m bezeichnet das Moleculargewicht, ferner d_1, c_1, p_1, bezw. d_2, c_2, p_2 für die Lösung 1, bezw. 2 die absorbirende Schichtdicke, die Concentration und den der Vertheilung der gelösten Molecüle im gasförmigen Zustande entsprechenden Druck; endlich ist für jede Lösung berechnet, in welcher Anzahl von Litern sich ein

1) Zur Berechnung der Moleculargewichte ist dabei die Tabelle der Atomgewichte aus Ostwald's „Grundriss der allgemeinen Chemie 1889“ benutzt.

Grammäquivalent des gelösten Körpers befindet. Es war, wie mehrfach erwähnt, stets $c_1 d_1 = c_2 d_2$.

Für die verdünnte Lösung war bei sämmtlichen Beobachtungen die absorbirende Schichtdicke $d_2 =$ ca. 8 m. Um zu möglichst starken Verdünnungen fortschreiten, also c_2 recht klein machen zu können, musste das Product $c_1 d_1$ möglichst klein gewählt werden. Es wurde deswegen für die concentrirte Lösung eine möglichst kleine Schichtdicke genommen, welche dabei aber doch das der gelösten Substanz eigenthümliche Absorptionsspectrum hinreichend deutlich erkennen liess.

II. Beobachtungen.

A) Absorptionsspectrum von Wasser, Pikrinsäure, Kaliumchromat, Kaliumbichromat, Kaliumferricyanid, Kupfersulfat.

1) Wasser. Die verdünnten Lösungen wurden sämmtlich in der Schichtdicke von ungefähr 8 m untersucht, in welcher die dem Wasser eigenthümliche Absorption bereits sehr deutlich sichtbar ist. Das Absorptionsspectrum des destillirten Wassers zeigt (vgl. Tafel, Spectrum 1) eine Absorption[1]) des rothen Endes; in dem daran gelagerten Halbschatten ist etwa auf der Fraunhofer'schen Linie *C* ein schwaches, schmales Absorptionsmaximum bemerkbar, ausserdem liegt ein ebenfalls schmaler, aber sehr deutlicher Absorptionsstreifen unterhalb von *D* ($\lambda = 600$). Beide Streifen sind bereits von Schönn[2]) angegeben, während Soret und Sarasin[3]) nur den zweiten Streifen bei *D* erwähnen.

Dieses dem Wasser eigenthümliche Absorptionsspectrum trat in den verdünnten Lösungen sämmtlicher untersuchter Substanzen deutlich hervor, falls es nicht, wie beim Kupfersulfat, durch die Absorption der gelösten Substanz überdeckt wurde.

1) Quantitative Messungen der Absorption sind neuerdings von G. Hüfner und E. Albrecht ausgeführt worden; vgl. Wied. Ann. **42.** p. 1. 1891.

2) J. L. Schönn, Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** p. 670. 1878.

3) J. L. Soret u. Éd. Sarasin, C. R. **98.** p. 624. 1884.

2) Pikrinsäure. $C_6H_2(NO_2)_3OH$. $m = 229{,}1$.

Lösung 1. $d_1 = 0{,}1205$ cm, $c_1 = 9{,}3\,\mathrm{gdm^{-3}}$, d. h. 1 Mol. $C_6H_2(NO_2)_3OH$ in 24,6 l, $p_1 = 0{,}91$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791{,}8$ cm, $c_2 = 0{,}00141\,\mathrm{gdm^{-3}}$, d. h. 1 Mol. $C_6H_2(NO_2)_3OH$ in 162 000 l, $p_2 = {}^1/_{7260}$ Atm.

$c_1 : c_2 = 6600 : 1$.

Die Lösungen zeigen nur eine Absorption des violetten Endes, welche für beide bei $\lambda = 489$ begann und bei $\lambda = 473$ total wurde. Die verdünnte Lösung zeigte ausserdem, ebenso wie alle folgenden Lösungen, welche in der 8 m langen Schicht untersucht wurden, am rothen Ende die beiden Absorptionsstreifen des Wassers, welche im Folgenden nicht mehr in jedem einzelnen Falle erwähnt werden sollen. Trotz des grossen Unterschiedes der Concentrationen war eine Aenderung im Absorptionsspectrum beider Lösungen nicht zu constatiren.

3) Kaliumchromat. K_2CrO_4. $m = 194{,}6$.

Lösung 1. $d_1 = 0{,}0472$ cm, $c_1 = 400\,\mathrm{gdm^{-3}}$, d. h. ${}^1/_2$ Mol. K_2CrO_4 in 0,24 l, $p_1 = 46{,}5$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791{,}8$ cm, $c_2 = 0{,}023\,\mathrm{gdm^{-3}}$, d. h. ${}^1/_2$ Mol. K_2CrO_4 in 4230 l, $p_2 = {}^1/_{379}$ Atm.

$c_1 : c_2 = 17390 : 1$.

Die Lösungen zeigten eine Absorption des violetten Endes; dieselbe begann für Lösung 1 bei $\lambda = 490$ und wurde total bei $\lambda = 482$; sie begann dagegen bei der verdünnten Lösung bereits bei $\lambda = 510$ und wurde total bei $\lambda = 496$. Es zeigte sich also der Unterschied, dass bei der verdünnten Lösung die Grenze der totalen Absorption sich um $14\,\mu\mu$, entsprechend 5 Theilen der Vergleichsscala, weiter gegen das Roth vorschob als bei der concentrirten Lösung 1. Dabei war bereits absichtlich die Concentration im Verhältniss 17390 : 1 vermindert worden, während die Schichtdicke nur im Verhältniss 1 : 16770 vergrössert worden war. Die Lösung 2 war also eigentlich etwas zu verdünnt, der Lichtstrahl traf in ihr auf eine geringere Anzahl absorbirender Molecüle als in Lösung 1, zeigte aber trotzdem eine ausgedehntere Absorption. — Die Lage der Absorptionsgrenze war in beiden Fällen so verschieden, dass es weder bei der concentrirten Lösung gelang, die Absorptionsgrenze durch Verengerung des Collimatorspaltes

so weit vorzuschieben, wie es der verdünnten Lösung entsprach, noch bei der verdünnten Lösung durch Erweiterung des Spaltes die Absorptionsgrenze so weit zurückzuziehen, dass sie mit derjenigen der concentrirten Lösung gleich gelegen war. — Auch zwei andere Beobachtungsreihen mit engeren Concentrationsgrenzen liessen eine Verschiebung der Absorptionsgrenze in dem gleichen Sinne erkennen.

In derselben Weise verglich Vierordt[1]) für Kaliumchromat resp. Kaliumbichromat die Lage der Absorptionsgrenze in verschiedenen Concentrationen, für welche cd den gleichen Werth besass. Die Verschiedenheit der Concentrationen war jedoch zu klein, um daraus eine Verschiebung der Absorptionsgrenze sicher erkennen zu können.

4) Kaliumbichromat.[2]) $K_2Cr_2O_7$. $m = 294{,}9$.

Lösung 1. $d_1 = 0{,}0426$ cm, $c_1 = 74\,\mathrm{gdm^{-3}}$, d. h. $^1/_2$ Mol. $K_2Cr_2O_7$ in 2 l; $p_1 = 5{,}6$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791{,}8$ cm, $c_2 = 0{,}004\,\mathrm{gdm^{-3}}$, d. h. $^1/_2$ Mol. $K_2Cr_2O_7$ in 37000 l; $p_2 = {}^1/_{3310}$ Atm.

$c_1 : c_2 = 18500 : 1$.

Ebenso wie das Kaliumchromat zeigt auch das Bichromat nur eine Absorption des violetten Endes; dieselbe begann für Lösung 1 bei $\lambda = 520$ und wurde total bei $\lambda = 494$. Bei der verdünnten Lösung begann sie dagegen erst bei $\lambda = 507$ und wurde total bei $\lambda = 484$. Es war nicht möglich, durch Erweiterung resp. Verengerung des Collimatorspaltes der Absorptionsgrenze in beiden Lösungen die gleiche Lage zu geben.

Während bei dem *Kaliumchromat* der verdünnten Lösung das breitere Absorptionsgebiet zukommt, weicht bei dem Kaliumbichromat bei der verdünnten Lösung die Absorptionsgrenze nach dem Violett zurück. Beide Abweichungen dürften sich aus einer chemischen Umsetzung erklären. Nach den Versuchen von Settegast[3]) ist das „Absorptionsverhältniss“ (berechnet auf die Gruppe CrO_3) für das Kaliumchromat

1) K. Vierordt, l. c. p. 94 resp. 90.

2) Die Lage der Absorptionsgrenze für verschieden concentrirte Lösungen bestimmte Müller, Pogg. Ann. **72**. p. 76. 1847.

3) H. Settegast, Wied. Ann. **7**. p. 242. 1879.

grösser als für das Bichromat und für dieses wiederum grösser als für die Chromsäure; oder die Gruppe CrO_3 absorbirt am wenigsten im Chromat, mehr im Bichromat und am meisten in der Chromsäure. — Findet in der stark verdünnten Lösung von Kaliumchromat eine Umsetzung, wenn auch nur theilweise, nach der Formel statt:

$$2K_2CrO_4 + H_2O = K_2Cr_2O_7 + 2KOH^1),$$

so wird die Absorption der Lösung intensiver, die Absorptionsgrenze wird sich weiter in das Spectrum vorschieben, weil die Absorption des Bichromates stärker ist als die des Chromates.

Die Verschiebung der Absorptionsgrenze stimmt mit der Beobachtung von Sabatier[2]) überein, dass mit der Verdünnung eine Zunahme des Absorptionscoëfficienten stattfindet. Sabatier führt dieselbe ebenfalls auf die Bildung des Bichromates zurück.

Die Verschiebung der Absorptionsgrenze in der verdünnten Lösung von *Kaliumbichromat* dürfte sich aus der Bildung von Chromsäure erklären lassen. Findet in derselben eine theilweise Umsetzung nach der Formel statt:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2O = CrO_4H_2 + K_2CrO_4,$$

so wird die Absorption einerseits stärker, weil diejenige der Gruppe CrO_3 in der Chromsäure diejenige in dem Bichromat übertrifft, andererseits wird sie schwächer, weil die Absorption derselben Gruppe in dem Chromat geringer ist als in dem Bichromat. Das Resultat ist also eine Differenzwirkung, bei welcher jedoch die Wirkung des Chromates überwiegt, sodass durch die chemische Veränderung in der verdünnten Lösung eine Verringerung der Absorption, ein Zurückweichen der Absorptionsgrenze eintritt. Die Zunahme der Absorption bei dem Uebergange von Kaliumbichromat zur Chromsäure ist nämlich sehr gering, die Abnahme derselben dagegen beim Uebergang von Bichromat zum Chromat ziemlich bedeutend. — Für diese

1) Diese Gleichung würde ganz derjenigen entsprechen, welche Settegast zu Grunde legt, um die Verdrängung der Chromsäure aus K_2CrO_4 durch andere Säuren zu bestimmen. Ebenso wie dort durch die Säure ein Theil des Kalium gebunden und $K_2Cr_2O_7$ gebildet wird, würde dies hier durch den Einfluss des Wassers geschehen.

2) P. Sabatier, C. R. **103.** p. 49. 1886.

Erklärung aus einer rein chemischen Veränderung in der verdünnten Lösung spricht auch der Umstand, dass bei einer ersten Beobachtung derselben (gleich nach ihrer Herstellung) die Absorptionsgrenze an derselben Stelle beobachtet wurde wie bei der concentrirten Lösung, und dass erst bei der nochmaligen Beobachtung am folgenden Tage eine Verschiebung der Grenze constatirt werden konnte. (Das Vorhandensein der freien Chromsäure würde dabei verhindern, dass das nach der zweiten Gleichung gebildete K_2CrO_4 sich in der auch für dieses sehr verdünnten Lösung entsprechend der ersten Gleichung in Bichromat zurückverwandelt.)

Zu der Annahme, dass sich Chromsäure in den verdünnten Lösungen des Kaliumbichromates bildet ist auch Walden[1]) bei Bestimmungen der electrischen Leitfähigkeit gelangt.

5) Kaliumferricyanid. $K_3Fe(CN)_6$. $m = 329{,}67$.

Lösung 1. $d_1 = 0{,}1159$ cm, $c_1 = 274{,}6$ gdm^{-3}, d. h. $^1/_3$ Mol. $K_3Fe(CN)_6$ in 0,4 l, $p_1 = 18{,}6$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791{,}8$ cm, $c_2 = 0{,}04$ gdm^{-3}, d. h. $^1/_3$ Mol. $K_3Fe(CN)_6$ in 2747 l, $p_2 = {}^1/_{369}$ Atm.; $c_1 : c_2 = 6865 : 1$.

Beide Lösungen zeigten eine Absorption des violetten Endes mit einem unbedeutenden, davor gelagerten Halbschatten. Derselbe begann bei $\lambda = 483$ und ging bei $\lambda = 473$, also ziemlich rasch, in totale Absorption über. Die Grenze des Kernschattens sowie diejenige des Halbschattens ist in beiden Lösungen vollkommen identisch, obgleich ihre Concentrationen sich verhielten wie 6865 : 1.

Es ist daraus, im Gegensatz zu den Schlüssen von Hrn. Walter[2]) die Folgerung zu ziehen, dass sich hier die Constitution der gelösten Molecüle mit der Verdünnung, selbst innerhalb sehr weiter Concentrationsgrenzen nicht ändert, wie dies innerhalb engerer Grenzen bereits die Versuche von Böhlendorff[3]) zeigen.

6) Kupfersulfat. $CuSO_4 + 5H_2O$. $m = 249{,}36$.

Die Absorption des Kupfersulfates ist quantitativ von Glan[4]) verfolgt worden, der den Schwächungscoëfficienten aus

1) P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **2.** p. 73. 1888.
2) B. Walter, Wied. Ann. **38.** p. 117. 1889.
3) W. Böhlendorff, Wied. Ann. **43.** p. 784. 1891.
4) P. Glan, Wied. Ann. **3.** p. 65. 1878.

verschieden concentrirten Lösungen bestimmte. Ausgehend von einer gesättigten Lösung ergaben sich die Unterschiede des Schwächungscoëfficienten bis zu einer Lösung, die mit 7 Theilen Wasser gemischt war, nur so gering, dass ihre Grösse derjenigen der Beobachtungsfehler nahe stand.

Lösung 1. $d_1 = 0{,}902$ cm, $c_1 = 340{,}1\ \mathrm{gdm}^{-3}$, d. h. $^1/_2$ Mol. $CuSO_4$ in 0,37 l, $p_1 = 30{,}2$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791{,}8$ cm, $c_2 = 0{,}387\ \mathrm{gdm}^{-3}$, d. h. $^1/_2$ Mol. $CuSO_4$ in 325 l, $p_2 = {}^1/_{29}$ Atm.

$c_1 : c_2 = 879 : 1$.

Lösung 1 zeigt eine totale Absorption des rothen Endes bis $\lambda = 623$, daran anschliessend einen Halbschatten bis $\lambda = 596$, ausserdem eine geringe Absorption im Violett. Bei der verdünnten Lösung addirt sich zu der Absorption des gelösten Salzes noch diejenige des Lösungsmittels, des Wassers; infolge dessen reicht die totale Absorption des rothen Endes bis $\lambda = 613$, der daran anschliessende Halbschatten bis $\lambda = 582$. Innerhalb des letzteren ist der schmale Absorptionsstreifen des Wassers bei $\lambda = 600$ sichtbar.

Der Charakter des Spectrums war in beiden Lösungen der gleiche, es darf daher wohl auch die Constitution derselben als identisch angenommen werden, da die Verschiebung der Absorptionsgrenze sich aus der Absorption des Wassers vollkommen erklärt. Da nach H. W. Vogel[1]) das Kupfervitriol im festen und gelösten Zustande dasselbe Absorptionsspectrum besitzt, so ist also die Molecularstructur vom festen Zustande an bis zu der angewandten Verdünnung als gleich zu betrachten.

Ebenso wenig wie bei Kupfersulfat zeigte sich bei Kupferacetat mit der Verdünnung eine Veränderung im Charakter des Spectrums. Die Beobachtung der Absorptionsgrenze im Roth war auch bei diesem Salze für verdünnte Lösungen durch die Absorption des Wassers beeinträchtigt.

Von den in der Gruppe (A) untersuchten fünf Körpern mit einseitiger Absorption zeigen also Pikrinsäure, Kaliumferricyanid und Kupfersulfat selbst innerhalb weiter Concentrationsgrenzen keine Veränderung des Absorptionsspectrums.

1) H. W. Vogel, Monatsber. d. Berl. Akad. 1878. p. 409.

Die Verschiebung der Absorptionsgrenze für Kaliumchromat und Bichromat ist auf eine chemische Einwirkung des Wassers in den stark verdünnten Lösungen zurückzuführen.

B) Chromsalze.

Die Absorptionscurven der beigegebenen Tafel geben für die verschiedenen Chromverbindungen die Einzelheiten der Absorptionsspectren wieder, von denen einige bei früheren Beobachtungen noch nicht angeführt worden sind; sie entsprechen verhältnissmässig concentrirten Lösungen. Dieselben wurden zum Theil in einer prismatisch zulaufenden Flasche untersucht, welche leicht die absorbirende Schichtdicke so verändern liess, dass auch die feineren Schattirungen des Absorptionsspectrums deutlich hervortraten. — In den verdünnten Lösungen auf 8 m langer absorbirender Schicht werden diese Einzelheiten, welche alle im Roth liegen, durch die Absorption des Wassers überdeckt und sind daher nicht mehr zu erkennen. Der Vergleich der Absorptionsspectra verschiedener Chromsalze musste sich somit auf die Beobachtung eines allen Salzen eigenthümlichen breiten Absorptionsbandes im Gelb und Gelbgrün beschränken.

Die Beobachtung desselben wird dadurch erschwert, dass seine Grenzen bereits in der concentrirten Lösung ziemlich verwaschen sind und mit der Verdünnung meist noch unbestimmter werden. Infolge dessen ist es, besonders bei den verdünnten Lösungen öfters nicht möglich, die Lage des Streifens mit grosser Genauigkeit zu bestimmen. Trotzdem lässt sich aber doch in allen Fällen selbst in der äussersten Verdünnung sicher feststellen, ob die Lage des Streifens für verschiedene Salze gleich oder verschieden ist und zwar am leichtesten, wenn der schmale Absorptionsstreifen des Wassers ($\lambda = 600$), welcher in dem Absorptionsgebiete der Chromsalze liegt, gewissermaassen als Index zur Bestimmung der Lage des Absorptionsbandes benutzt wird.

Die Absorptionsspectra einiger Chromverbindungen im festen und gelösten Zustande und ihre Aenderungen mit zunehmender Temperatur sind von Erhard[1]) beobachtet worden.

1) Th. Erhard, Untersuchungen über die Absorption des Lichtes in einigen Chromsalzen. Inaug.-Diss. Leipzig 1875.

1) Chromchlorid.[1]) $Cr_2Cl_6 . m = 317{,}3$.

Die concentrirte Lösung wurde hergestellt durch Kochen von Chromchlorid in Wasser unter Zusatz von etwas Zink.

Lösung 1. $d_1 = 0{,}1205$ cm, $c_1 = 290\,\mathrm{gdm^{-3}}$, d. h. $^1/_6$ Mol. Cr_2Cl_6 in 0,18 l, $p_1 = 20{,}7$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791{,}8$ cm, $c_2 = 0{,}044\,\mathrm{gdm^{-3}}$, d. h. $^1/_6$ Mol. Cr_2Cl_6 in 1200 l, $p_2 = {}^1/_{323}$ Atm.

Die concentrirte Lösung liess die Abschattirungen des Hauptabsorptionsstreifens nach dem Roth zu erkennen (s. Tafel, Spectrum 2), zeigte diesen selbst von $\lambda = 616$ bis 558, mit der Mitte auf $\lambda = 587$, und absorbirte das violette Ende von $\lambda = 433$ an. Bei der verdünnten Lösung lag der Streifen auf derselben Stelle und ebenso die Absorptionsgrenze des violetten Endes.

Ausser Lösung 2 wurde noch eine Lösung 3 in derselben Schichtdicke (791,8 cm) von der Concentration $0{,}029\,\mathrm{gdm^{-3}}$ untersucht, welche also ein $^1/_6$ Mol. (Cr_2Cl_6) in 1800 l enthielt. Der Absorptionsstreifen war entsprechend der geänderten Concentration etwas schmäler, er erstreckte sich von $\lambda = 609$ bis 564, hatte also dieselbe mittlere Lage wie in der Lösung 2 behalten. Die Absorption am rothen Ende war nahezu die gleiche geblieben, dagegen hatte die Absorption im Violett wesentlich zugenommen, sodass das Spectrum bereits bei $\lambda = 462$ sein Ende erreichte. — Die Zunahme der Absorption am violetten Ende zeigt sich in gleicher Weise bei mehreren anderen Chromsalzen und beruht vielleicht auf einer Hydrolyse (s. p. 45).

Chromchlorid zeigt also selbst in einer Lösung, deren Concentration 10000 mal geringer war als diejenige der Lösung 1 keine Verschiebung des Absorptionsstreifens.

2) Schwefelsaures Chromoxyd. $Cr_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ $m = 716{,}8$.

Lösung 1. $d_1 = 0{,}911$ cm, $c_1 = 48\,\mathrm{gdm^{-3}}$, d. h. $^1/_6$ Mol. $Cr_2(SO_4)_3$ in 2,6 l, $p_1 = 1{,}4$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791{,}8$ cm, $c_2 = 0{,}055\,\mathrm{gdm^{-3}}$, d. h. $^1/_6$ Mol. $Cr_2(SO_4)_3$ in 2250 l, $p_2 = {}^1/_{605}$ Atm.

Das Absorptionsspectrum des Chromsulfates ist dem des Chromchlorides ähnlich, der breite Absorptionsstreifen liegt bei beiden Salzen nahezu an derselben Stelle.

---

1) Vgl. Erhard, l. c. p. 25.

Die concentrirte Lösung zeigte die Einzelheiten auf der linken Seite des Absorptionsstreifens (s. Tafel, Spectrum 3), welcher sich von $\lambda = 609$ bis 553 ausbreitete. Das Ende des Spectrum lag auf 418. Bei der verdünnten Lösung lag das Ende bereits auf 430, dagegen war der Bereich des Absorptionsstreifens wesentlich heller als bei Lösung 1, indem nur ein schwacher Schatten von 603 bis 562 ausgebreitet zu sein schien. Der Absorptionsstreifen des Wassers ($\lambda = 600$) beeinflusste die linke Seite desselben und liess diese Grenzen nicht genau feststellen.

Um den Absorptionsstreifen bei starker Verdünnung deutlicher hervortreten zu lassen, wurde eine etwas concentrirtere Lösung 3 hergestellt (0,094 gdm^{-3}, $^1/_6$ Mol. in 1250 l). Der Streifen erschien in dieser Lösung bei der Schichtdicke 791,8 cm zu bequemer Beobachtung fast zu dunkel. Er breitete sich aus von $\lambda = 616$ bis 552, seine Mitte wurde ebenso wie bei Lösung 1 festgelegt auf 582. Der Absorptionsstreifen besitzt also in beiden Lösungen von dem Moleculargehalt $^1{}_6$ Mol. $[Cr_2(SO_4)_3]$ in 2,6 und in 1250 l eine unveränderte Lage, zeigt jedoch mit zunehmender Verdünnung das Bestreben zu verschwinden, während gleichzeitig die Absorption des violetten Spectralendes, ebenso wie bei dem Chromchlorid, zunimmt.

3) Salpetersaures Chromoxyd.[1]) $Cr_2(NO_3)_6 + 18\,H_2O$ $m = 800{,}8$.

Lösung 1. $d_1 = 0{,}3188$ cm, $c_1 = 121\ gdm^{-3}$, d. h. $^1/_6$ Mol. $Cr_2(NO_3)_6$ in 1,1 l, $p_1 = 3{,}4$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791{,}8$ cm, $c_2 = 0{,}0484\ gdm^{-3}$, d. h. $^1/_6$ Mol. $Cr_2(NO_3)_6$ in 2750 l, $p_2 = {}^1/_{739}$ Atm.

$c_1 : c_2 = 2500 : 1$.

Die concentrirte Lösung zeigt das auf der Tafel gezeichnete Spectrum 4. Sie lässt in dem Halbschatten am rothen Ende das relative Absorptionsmaximum bei $\lambda = 667$ erkennen und zeigt das Maximum des breiten Absorptionsbandes zwischen 616 und 577; nach dem Violett zu schliesst sich daran ein Halbschatten. Am violetten Ende beginnt die Absorption bei 513 und wird total bei 504. — In der verdünnten Lösung ist die Absorption am violetten Ende die

1) Erhard, l. c. p. 25.

gleiche, der Absorptionsstreifen reicht von $\lambda = 618$ bis 592 mit Halbschatten bis 578. Das Maximum desselben ist nach dem Violett zu durch den linearen Absorptionsstreifen des Wassers begrenzt.

Eine Verschiebung des breiten Absorptionsstreifens des salpetersauren Chromoxydes mit der Verdünnung hat also nicht stattgefunden. Derselbe liegt im Vergleich mit den übrigen untersuchten Chromverbindungen am weitesten nach dem rothen Ende des Spectrums zu, sodass der Absorptionsstreifen des Wassers diesmal das Absorptionsmaximum nicht wie bei dem Chlorid und Sulfat nach der linken, sondern nach der rechten Seite zu begrenzt.

4) Essigsaures Chromoxyd.[1] $Cr_2(C_2H_3O_2)_6 + 2H_2O$ $m = 494{,}6$.

Lösung 1. $d_1 = 0{,}116$ cm, $c_1 = 74{,}1\ gdm^{-3}$, d. h. $^1/_6$ Mol. $Cr_2(C_2H_3O_2)_6$ in 1,1 l, $p_1 = 3{,}4$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791{,}8$ cm, $c_2 = 0{,}0108\ gdm^{-3}$, d. h. $^1/_6$ Mol. $Cr_2(C_2H_3O_2)_6$ in 7630 l, $p_2 = {}^1/_{2051}$ Atm.

$c_1 : c_2 = 6861 : 1$.

Die concentrirte Lösung zeigt eine Absorption des Roth mit Halbschatten bis $\lambda = 680$, den breiten Absorptionsstreifen von 596 bis 537 und eine unbedeutende Absorption des violetten Endes. Bei der verdünnten Lösung ist am rothen Ende die Absorption des Wassers von Einfluss, das violette Ende ist etwas dunkler. Der breite Streifen hat die gleiche Lage wie in Lösung 1, an seiner linken Seite liegt der lineare Absorptionsstreifen des Wassers. Eine Verschiebung des Streifens war nicht festzustellen. Also selbst in der Verdünnung von $^1/_6$ Mol. $[Cr_2(C_2H_3O_2)_6]$ in 7630 l behielt der Absorptionsstreifen die dem Acetat charakteristische Lage bei, welche von der des Chlorides und Sulfates, besonders aber von der des Nitrates verschieden ist.

Nachdem die Lösung 2 zwei Tage lang in den Absorptionsröhren eingefüllt geblieben war, war das Absorptionsspectrum nicht mehr zu erkennen; Violett, Blau und Blaugrün war ganz verschwunden, Grün, Gelb und Roth war so dunkel, dass irgend welche Einzelheiten in diesem Bereich nicht mehr

1) Erhard, l. c. p. 27.

erkennbar waren. Obgleich die Lösung nicht intensiv gefärbt war, liess sie doch nur ein sehr lichtschwaches Absorptionsspectrum übrig. Es hat wohl in dem essigsauren Chromoxyd bei längerem Stehen dieselbe chemische Umsetzung stattgefunden, wie in einer Beobachtungsreihe des Chromalaun (s. u.).

5) Oxalsaures Chromoxyd[1]) $Cr_2(C_2O_4)_3 + 3^1/_2 H_2O$. $m = 431{,}6$.

Lösung 1. $d_1 = 0{,}3188$ cm, $c_1 = 48{,}4\,gdm^{-3}$, d. h. $^1/_6$ Molecül $Cr_2(C_2O_4)_3$ in 1,5 l, $p_1 = 2{,}5$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791{,}8$ cm, $c_2 = 0{,}019\,gdm^{-3}$, d. h. $^1/_6$ Molecül $Cr_2(C_2O_4)_3$ in 3784 l, $p_2 = {}^1/_{1017}$ Atm.

$c_1 : c_2 = 2495 : 1$.

Die concentrirte Lösung zeigte eine Absorption des rothen Endes und einen breiten Absorptionsstreifen von $\lambda = 618$ bis 531, dessen Maximum sich von 603 bis 547 erstreckte. Die Lage des Streifens entspricht im wesentlichen der auf der Tafel unter Nr. 6 verzeichneten, welche einer Lösung von beliebiger Concentration in solcher Schichtdicke zukommt, dass die Einzelheiten des Streifens deutlich hervortraten. Das Ende des Spectrums lag in Lösung 1 bei $\lambda = 447$. — Die Beobachtung der verdünnten Lösung 2 war ausnehmend schwierig, weil der Absorptionsstreifen sehr verwaschen und undeutlich war, und die Beobachtung noch durch den schmalen Wasserstreifen, welcher in seinen Bereich fällt, beeinträchtigt wurde. Im Roth wurde die Absorption durch diejenige des Wassers überdeckt. Die Absorption des violetten Endes begann ebenfalls bei 447, der Streifen reichte von 616 bis 531.

Wenn die genaue Bestimmung des Absorptionsstreifens in Lösung 2 auch schwierig war, so liess sich doch sicher feststellen, dass derselbe in der Hauptsache rechts von dem Wasserstreifen ($\lambda = 600$) gelegen war, dass also seine Lage z. B. von der des Nitrates und Acetates verschieden war.

Bei Herstellung der concentrirten Lösung bildete sich zunächst ein graugrüner Niederschlag, von dem sich der grösste Theil wieder löste.

6) Chromalaun[2]) $Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24\,H_2O$. $m = 999{,}12$.

1) Erhard, l. c. p. 27.

2) Hinsichtlich des Absorptionsspectrums vgl. Erhard, l. c. p. 24;

Lösung 1. $d_1 = 0{,}5863$ cm, $c_1 = 137$ gdm^{-3}, d. h. $^1/_6$ Molecül $[Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4]$ in 1,2 l, $p_1 = 3{,}1$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791{,}8$ cm, $c_2 = 0{,}101$ gdm^{-3}, d. h. $^1/_6$ Molecül $[Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4]$ in 1659 l, $p_2 = {}^1/_{146}$ Atm.

$c_1 : c_2 = 1356 : 1$.

Die Lösung 1 zeigte einen ausgesprochenen Absorptionsstreifen, dessen Maximum sich von $\lambda = 610$ bis 558 erstreckte, derselbe liess nach dem Roth zu die Schattirungen (vgl. Tafel, Spectrum 7) erkennen; er fällt nach dieser Seite schneller ab als nach dem Violett. Die Einzelheiten des Absorptionsstreifens auf dessen linker Seite blieben auch noch erkennbar bei der Concentration 0,62 gdm^{-3} in der Schichtdicke 202 cm. Bei geringeren Concentrationen in entsprechend längerer Schicht wurden dieselben durch die Absorption des Wassers überdeckt.

Das Aussehen des Streifens bei der Lösung 2 war insofern unterschieden, als derselbe (eben so wie bei dem schwefelsauren Chromoxyd) nur als sehr unbestimmter Schatten angedeutet war, dessen Lage nicht genau bestimmt werden konnte; er erstreckte sich etwa von 616 bis 552. Innerhalb dieses Bereiches liegt der schmale Wasserstreifen. Das ganze Spectrum war ziemlich dunkel und recht undeutlich. Am violetten Ende begann die Absorption mit einem Halbschatten, der bei 458 in eine totale Absorption überging, während bei der concentrirten Lösung die Grenze der Absorption erst bei 423 gelegen war.

Mit dieser Beobachtung stimmt das Resultat einer anderen Beobachtungsreihe überein, bei welcher der breite Absorptionsstreifen in der verdünnten Lösung gänzlich verschwunden war, indem sich dafür an die totale Absorption des violetten Endes ein breites Gebiet partieller Absorption anschloss.[1]) Das ganze Spectrum nahm dabei dasselbe Aussehen an wie bei der verdünnten Lösung des essigsauren Chromoxydes, nachdem dieselbe einige Zeit gestanden hatte.

Mit der Verdünnung zeigt also Chromalaun ein Verblassen

Müller, Pogg. Ann. **72.** p. 76. 1847; H. W. Vogel, Monatsber. d. Berl. Akad. 1878. p. 413; K. Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren etc. 1873. p. 95.

1) Vgl. Böhlendorff, Inauguraldiss. p. 34.

des Absorptionsstreifens, entsprechend dem Sulfat (es ist auch in sehr verdünnten Lösungen in Kaliumsulfat und Chromsulfat zerfallen), und ferner eine Zunahme der Absorption des violetten Endes, welche in gleicher Weise bei dem Chlorid, Sulfat und Acetat beobachtet worden ist. Die für verschiedene Chromverbindungen gleichartige Veränderung des Spectrums deutet auf eine analoge chemische Umsetzung hin.

7) Oxalsaures Chromoxydkali[1]) $CrK_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$. $m = 487{,}7$.

Dieses Salz ist seiner Constitution nach mit den ersten fünf Chromverbindungen nicht vergleichbar. Dasselbe wurde untersucht, um das Verhalten des von Brewster[2]) zuerst beobachteten schmalen Absorptionsstreifen $\lambda = 704$ bei starker Verdünnung zu verfolgen. Um denselben in der concentrirten Lösung 1 hinreichend stark hervortreten zu lassen, musste dieselbe in solcher Schichtdicke beobachtet werden, dass das breite Absorptionsband wesentlich ausgedehnter war, als bei den übrigen untersuchten Chromverbindungen. Die Lage des Maximums desselben kann daher, wie aus der Zeichnung (Spectrum 8) ersichtlich ist, nicht mit den Maximis der übrigen Absorptionsstreifen verglichen werden.

Lösung 1. $d_1 = 0{,}116$ cm, $c_1 = 176{,}5\ \mathrm{gdm^{-3}}$, d. h. $^1/_3$ Molecül $CrK_3(C_2O_4)_3$ in 0,92 l, $p_1 = 8{,}1$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791{,}8$ cm, $c_2 = 0{,}026\ \mathrm{gdm^{-3}}$, d. h. $^1/_3$ Molecül $CrK_3(C_2O_4)_3$ in 6250 l, $p_2 = {}^1/_{840}$ Atm.

$c_1 : c_2 = 6788 : 1$.

Lösung 1 zeigte im Roth die gezeichneten Schattirungen. Das Maximum des Absorptionsstreifens dehnte sich aus von $\lambda = 616$ bis 537, die Grenze der totalen Absorption des violetten Endes lag auf 448. Bei der Lösung 2 hatte der Streifen die gleiche Lage behalten, dagegen war der lineare Streifen $\lambda = 704$ innerhalb des Absorptionsgebietes des Wassers nicht mehr erkennbar.

Die Gruppe (B) umfasst fünf Salze des Chroms mit verschiedenen Säuren, ausserdem Chromalaun und oxalsaures

1) Erhard, l. c. p. 26.
2) D. Brewster, Pogg. Ann. 37. p. 315. 1836.

Chromoxydkali. Dieselben zeigen bis zu starker Verdünnung (bei dem essigsauren Chromoxyd war in der verdünnten Lösung ein Grammäquivalent erst in 7630 l enthalten) in keinem einzigen Falle eine Verschiebung des Streifens, vielmehr liess sich stets auch in der verdünnten Lösung noch die für jedes Salz charakteristische Lage des Streifens erkennen. Zuweilen zeigte sich bei der Verdünnung ein Verblassen des Absorptionsstreifens und eine Zunahme der Absorption des violetten Endes, welche durch eine Hydrolyse hervorgerufen sein dürfte (s. u. p. 45).

C) Uransalze.

Die Absorptionsspectra der Uransalze sind genauer von Oeffinger[1]) bestimmt, welcher feststellte, dass eine völlig übereinstimmende Lage aller Absorptionsstreifen für keine zwei verschiedenen Salze vorhanden sei. Die folgenden Beobachtungen beziehen sich auf drei auch von ihm untersuchte Salze: Uranylnitrat, -acetat und -chlorid. Dieselben zeigen sämmtlich eine Reihe von Absorptionsstreifen, welche im Grün beginnend bis tief in das Blau hinein sich erstrecken. Da das electrische Licht im Grün zwar hell ist, im Blau dagegen nur eine geringere Helligkeit besitzt, welche die Lage der Absorptionsstreifen in diesem Theile des Spectrums nur schwach und schwer erkennbar hervortreten lässt, so wurde in den genannten drei Salzen nur die Lage der ersten beiden Absorptionsstreifen (von Roth an gerechnet) genauer bestimmt und die Wahl der Schichtdicken so getroffen, dass gerade diese recht deutlich hervortraten. Alsdann fielen die folgenden, nach dem Violett zu gelegenen Streifen bereits in das Gebiet der totalen Absorption des violetten Endes, und es konnte ihre Lage nicht mehr bestimmt werden. Es zeigte sich jedoch, dass bereits die beiden ersten Streifen hinreichend genau das jedem der Salze eigenthümliche und selbst bei starker Verdünnung unveränderliche Absorptionsspectrum erkennen liessen.

1) Uranylnitrat, $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$. $m = 503{,}48$.

Lösung 1. $d_1 = 0{,}2304$ cm, $c_1 = 569$ g dm^{-3}, d. h. $^1/_2$ Molecül $UO_2(NO_3)_2$ in 0,44 l, $p_1 = 25{,}4$ Atm.

1) H. Oeffinger, Ueber die Lichtabsorptionen der Uransalze. Inaug.-Diss. Tübingen 1866.

Lösung 2. $d_2 = 791{,}8$ cm, $c_2 = 0{,}166$ g dm^{-3}, d. h. $^1/_2$ Molecül $UO_2(NO_3)_2$ in 1516 l, $p_2 = {}^1/_{136}$ Atm.

$c_1 : c_2 = 3428 : 1$.

Die beiden Lösungen zeigten je zwei Absorptionsstreifen, ein dritter wurde in dem Gebiet der partiellen Absorption des violetten Endes vermuthet, konnte jedoch nicht genauer beobachtet werden. Auch die Lage der ersten Streifen liess sich nur schwierig festellen, weil ihre Grenzen ziemlich verwaschen waren, sie erstrecken sich von $\lambda = 492$ bis 485, bez. $\lambda = 478$ bis 468. Die totale Absorption begann bei $\lambda = 447$. — Die Bestimmung der Lage der Streifen ist in guter Uebereinstimmung mit den Angaben von Oeffinger.

In Lösung 2 lagen die Streifen an der gleichen Stelle; sollte eine Verschiebung derselben nach dem Roth eingetreten sein, so war dieselbe so gering, dass sie nicht sicher als eine Veränderung des Spectrums bezeichnet werden kann. — In einer anderen Beobachtungsreihe[1]), bei der die Verdünnung noch etwas weiter getrieben war, zeigte sich mit der Verdünnung eine Verschiebung beider Streifen nach dem Roth zu.

Das Uranylnitrat besitzt die Eigenthümlichkeit, dass in concentrirter Lösung deutlich nur zwei Streifen zu sehen sind, dass dagegen bereits der dritte Streifen an der Grenze einer totalen Absorption des violetten Spectraltheiles liegt, welche sich durch eine Verkleinerung der absorbirenden Schichtdicke nicht in einzelne Absorptionsstreifen auflösen lässt. Dagegen zeigen die verdünnten Lösungen bei passend gewählter Schichtdicke bis zu sieben Absorptionsstreifen, deren Lage bereits durch Stokes[2]), Hagenbach[3]) und Morton und Bolton[4]) bestimmt worden ist. Es besteht also innerhalb gewisser Concentrationsgrenzen kein Parallelismus zwischen Concentration und Dicke der absorbirenden Schicht.

H. W. Vogel[5]) beobachtete bei dem Nitrat in festem Zustande fünf Absorptionsstreifen, im gelösten dagegen nur drei (wahrscheinlich also in einer concentrirten Lösung). Er schloss

1) Vgl. W. Böhlendorff, l. c. p. 44.
2) Stokes, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 4. p. 273. 1854.
3) E. Hagenbach, Pogg. Ann. 146. p. 395. 1872.
4) H. Morton und C. Bolton, Cem. News. 28. p. 47. 1873.
5) H. W. Vogel, Spectralanalyse 2. Aufl. p. 270. 1889.

daraus auf einen „auffallenden“ Unterschied der Absorptionsfähigkeit beider Zustände, der jedoch nur im beschränkten Umfange besteht, indem die Streifen für die verdünnteren Lösungen wieder auftreten und dieselbe Lage haben, wie für den festen Zustand.

2) Uranylacetat, $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$. $m = 425{,}4$.

Lösung 1. $d_1 = 1{,}772$ cm, $c_1 = 29$ g dm^{-3}, d. h. $^1/_2$ Molecül $UO_2(C_2H_3O_2)_2$ in 7,3 l, $p_1 = 1{,}5$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791{,}8$ cm, $c_2 = 0{,}065$ g dm^{-3}, d. h. $^1/_2$ Molecül $UO_2(C_2H_3O_2)_2$ in 3256 l, $p_2 = {}^1/_{292}$ Atm.

$c_1 : c_2 = 446 : 1$.

Lösung 1 zeigte zwei Absorptionsstreifen von nahezu gleicher Intensität, dieselben erstreckten sich von $\lambda = 494$ bis 487 bez. $\lambda = 482$ bis 473; die totale Absorption des violetten Endes begann bei 453. In Lösung 2 hatten die Streifen die gleiche Lage und auch das gleiche Intensitätsverhältniss behalten. Während sie jedoch in ersterer Lösung nur als schwache Schatten angedeutet waren, traten sie in letzterer sehr deutlich hervor. Die totale Absorption begann bei 458, ihre Lage war also fast unverändert.

Oeffinger[1]) beobachtete die ersten beiden Streifen überhaupt nicht. Er erkennt darin eine bedeutende Abweichung des Spectrums des essigsauren Uranoxydes von demjenigen vieler anderer Uransalzen, indem der erste Absorptionsstreifen desselben wesentlich weiter nach dem Violett zu gelegen sei, als der entsprechende Streifen der anderen Salze.

Beobachtungen mit einigen zwischen Lösung 1 und 2 gelegenen Concentrationen bestätigten, dass die beiden erwähnten Absorptionsstreifen bei der Verdünnung wesentlich intensiver sind. So zeigte eine Lösung vor der Concentration 0,76 g dm^{-3} in der Schichtdicke 50,85 cm die beiden Streifen und eine Absorption des violetten Endes, welche durch eine Verkleinerung der Schichtdicke nicht in einzelne Streifen aufgelöst werden konnte. Die entsprechende concentrirte Lösung von der Concentration 119,1 gdm^{-3} übte jedoch in der Schichtdicke 0,3227 cm, also bei gleichem Werthe des Productes aus Concentration und Schichtdichte, im ganzen Spectrum eine geringere Absorption

1) Th. Oeffinger, l. c. p. 26.

aus; die beiden ersten Streifen waren überhaupt nicht mehr erkennbar, und es löste sich die totale Absorption des violetten Endes in einzelne Absorptionsstreifen auf. Es kommen also dem Uranylacetat auch sechs oder sieben Streifen zu, die im Vergleich zu den entsprechenden des Nitrates sämmtlich nach dem Roth hin verschoben erscheinen.

Bei dem Uranylnitrat und -acetat ist also ein Einfluss der Concentration auf den Charakter des Absorptionsspectrums zu erkennen, indem nicht durchgängig eine Verringerung der Concentration durch eine entsprechende Vergrösserung der absorbirenden Schichtdicke ausgeglichen werden kann. Die Absorptionsstreifen der Salze zerfallen gewissermaassen in zwei Gruppen, von denen bei gewissen Concentrationen bald die eine deutlicher hervortritt, bald die andere. In concentrirten Lösungen des Nitrates zeigte sich nur die erste, in verdünnten beide; bei äusserster Verdünnung wurde ferner in einer Beobachtungsreihe eine Verschiebung der ersten Streifengruppe nach dem Roth beobachtet, wodurch dieselbe die gleiche Lage bekommt wie bei dem Acetat. Bei dem Acetat ist in concentrirter Lösung die zweite Gruppe deutlich erkennbar, die erste nur schwach angedeutet; bei der verdünnten ist die Absorption im ganzen Spectrum intensiver, die erste tritt deutlicher hervor, während die zweite in einem Gebiete totaler Absorption des violetten Endes verschwindet.

Diese Erscheinungen lassen sich z. B. erklären, wenn man die erste Gruppe der Absorptionsstreifen ($\lambda = 494$ bis 487 und $\lambda = 482$ bis 473) einem löslichen Uranoxyd zuschreibt, dessen Existenzfähigkeit von Graham[1]) vermuthet wird. Dasselbe würde sich im Acetat, dem Salze der schwächeren Säure, bereits in concentrirten Lösungen bilden, in verdünnten Lösungen jedoch in grösserem Maasse vorhanden sein und daher die erste Streifengruppe deutlicher hervorheben. Bei dem Nitrat, dem Salze der stärkeren Säure, dagegen würde es sich erst bei äusserster Verdünnung bilden. Daher zeigt die obige Lösung 2 bei dem Gehalt von 1 Grammäquivalent in 1500 l noch das Nitratspectrum, während das Oxydspectrum erst bei noch stärkerer Verdünnung hervortritt. — Für eine chemische Ein-

1) Th. Graham, Lieb. Ann. **121**, p. 1. 1861.

wirkung des Lösungswassers spricht der Umstand, dass sowohl die Nitrat- wie die Acetatlösungen bei längerem Stehen einen Niederschlag absetzten.

3) Uranylchlorid, $UO_2Cl_2 . m = 342{,}31$.

Lösung 1. $d_1 = 0{,}3188$ cm, $c_1 = 320$ gdm^{-3}, d. h. $^1/_2$ Molecül UO_2Cl_2 in 0,53 l, $p_1 = 21{,}1$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791{,}8$ cm, $c_2 = 0{,}128$ g dm^{-3}, d. h. $^1/_2$ Molecül UO_2Cl_2 in 1337 l; $p_2 = {}^1/_{120}$ Atm.

$c_1 : c_2 = 2500 : 1$.

Die Lösungen zeigten je drei Absorptionsstreifen, deren Lage und Helligkeitsvertheilung in beiden Fällen identisch war. Der erste Streifen von $\lambda = 495$ bis 487 war der hellste, der folgende von 482 bis 472 war dunkler, der dritte von 465 bis 456 lag schon an der Grenze der Absorption des violetten Endes, welche etwa bei 453 total wurde.

Trotz des bedeutenden Concentrationsunterschiedes zeigten die beiden Lösungen genau das gleiche Absorptionsspectrum.

Die Lage der beiden ersten Streifen ist fast die gleiche wie für das Acetat, dagegen wesentlich von der bei dem Nitrat beobachteten verschieden.

Innerhalb der angegebenen Concentrationsgrenzen bleibt bei den drei untersuchten Uranylsalzen die für jedes derselben charakteristische Lage der beiden ersten, nach dem Roth zu gelegenen Absorptionsstreifen auch in der stark verdünnten Lösung erhalten.

D) Eosinsalze.

Die Eosinsalze sind von G. Krüss[1]) untersucht worden. Derselbe fand, dass das Helligkeitsminimum des für diese charakteristischen Absorptionsstreifens für Kalium- und Natrium-Eosin nahezu die gleiche Lage hat, dagegen für die Salze der Schwermetalle gegen das Blau hin verschoben ist. Auf die Concentration der Lösungen hat er dabei keine Rücksicht genommen.

Bei der nachstehenden Untersuchung der Eosinsalze[2]) ist

1) G. Krüss, Chem. Ber. **18.** p. 1426. 1885 und Zeitschr. f. phys. Chem. **2.** p. 312. 1888.

2) Mit Ausnahme des Natriumeosin erhielt ich die Eosinsalze durch

auf den Vergleich der Lage dieses Absorptionsstreifens bei verschiedenen Salzen ein besonderes Gewicht gelegt. Es mögen die Salze der Leichtmetalle Natrium und Kalium, ferner des einwerthigen Silbers und endlich das Eosin selbst als erste Gruppe zusammengefasst werden, während die Salze der Schwermetalle Aluminium und Kupfer die zweite Gruppe bilden mögen. Die einer jeden Gruppe angehörigen Salze verhalten sich hinsichtlich ihrer Absorption ganz ähnlich. Die Salze des Natriums und Kaliums sind in Wasser leicht löslich, die übrigen nur sehr wenig; die Lösungen sämmtlicher Salze fluoresciren.

Trotz der theilweise geringen Löslichkeit waren die Eosinsalze für die Beobachtung der Absorptionsspectren in äusserst verdünnten Lösungen doch ganz besonders geeignet. Dieselben zeigen nämlich in 8 m langer absorbirender Schichtdicke bereits bei sehr geringen Concentrationen den Absorptionsstreifen sehr intensiv und mit verhältnissmässig scharfen, genau bestimmbaren Grenzen. Es war daher möglich, von denselben Lösungen zu untersuchen, die im Durchschnitt nur $0{,}0_4 14$ g gelöster Substanz in 1 l Lösung enthielten, also wesentlich verdünnter waren als die Lösungen der anderen untersuchten Substanzen. Der Gehalt der Lösungen war so gering, dass sie durch andere Beobachtungsmethoden kaum noch hätten untersucht werden können.

Die Ergebnisse der Beobachtung sind folgende:

1) Natriumeosin. $Na_2C_{20}H_6Br_4O_5$. $m = 691{,}97$.

Die concentrirten wässerigen Lösungen des Tetrabromfluoresceïnnatrium sind so intensiv gefärbt, dass sie selbst nicht in Glaströgen von der geringsten Dicke untersucht werden konnten. Von ihnen wurde deshalb ein Tropfen zwischen zwei Glasplatten gebracht, deren Abstand nöthigenfalls durch eingeschobene Glimmerstückchen vergrössert wurde. Concentrationen oberhalb 25 gdm^{-3} zeigten jedoch zwischen den Platten, welche gegeneinander gedrückt eine absorbirende Schicht von minimaler Dicke einschlossen, doch nur einen einzigen breiten Absorptionsstreifen, welcher wegen seiner Dunkelheit irgend

die Güte der Herren Prof. Dr. G. Krüss-München, Prof. Dr. O. Fischer-Erlangen und Dr. M. Busch-Erlangen, denen ich für dieselben auch an dieser Stelle meinen allerbesten Dank ausspreche.

welche Einzelheiten nicht erkennen liess. Erst bei der Concentration 25 gdm^{-3}, und ebenso bei 15 und 10 gdm^{-3} war innerhalb desselben ein Absorptionsminimum bemerkbar, welches ihn in zwei Streifen $\lambda = 527—513$ resp. 499—490 von nahezu gleicher Intensität theilte. (Vgl. Spectrum 10.) Verringert man die Concentration auf 5 gdm^{-3} und 3 gdm^{-3}, so bleibt der linke Streifen intensiv, dagegen verblasst der rechte Streifen allmählich, und es wird dafür schliesslich bei 1 gdm^{-3} ein zweiter matter Absorptionsstreifen weiter nach dem Violett zu sichtbar. Das Spectrum besteht also jetzt aus zwei weiter von einander entfernten Streifen von wesentlich verschiedener Intensität, einem intensiven linken $\lambda = 527—513$ und einem matten rechten $\lambda = 490—479$. (Vgl. Spectrum 11.) Es mag unentschieden bleiben, ob bei dem Uebergang von der verdünnten Lösung zu der concentrirten wirklich eine Verschiebung des rechten matten Absorptionsstreifens stattfindet, oder ob sich über denselben ein intensiver überlagert, welcher ihn überdeckt und nicht mehr hervortreten lässt.[1])

Dass die Verschiedenheit der Spectren der concentrirten und verdünnten Lösung nicht etwa von der verschiedenen Schichtdicke herrührt, zeigt folgender Versuch. Zwei Lösungen von 10 und 1 gdm^{-3} wurden zwischen zwei 16,5 cm lange, 5 cm breite Glasplatten gebracht, die an den Schmalseiten durch Gummiringe zusammengehalten waren. An der einen Schmalseite war ein Stück Papier von 0,09 cm Dicke eingeklemmt; die Lösungen befanden sich also in einem sehr spitz keilförmig zulaufenden Raume. Es konnte die Dicke der absorbirenden Schicht durch Vorbeiführen des Keils vor dem Spalt des Spectralapparates verändert werden. Bei der Lösung von 10 gdm^{-3} waren beide Streifen selbst in dünnster Schicht gleich dunkel; das Verhältniss der Intensitäten blieb bei zunehmender Schichtdicke das gleiche, bis die beiden Streifen endlich in einen einzigen zusammenflossen. Bei der Lösung 1 gdm^{-3} ist in dünner Schicht nur der linke, intensive Streifen sichtbar, bei dickerer Schicht tritt ein schwacher

1) Bei dem Tetrajodfluoresceïnnatrium findet die analoge Veränderung statt, dass der rechte matte Absorptionsstreifen der verdünnten Lösung in der concentrirten Lösung verstärkt und nach dem Roth zu an den linken Streifen herangerückt erscheint.

Schatten nach dem Violett zu auf, der bei zunehmender Schichtdicke mit dem ersten Streifen zu einem breiten Bande verschmilzt, ohne dass bei diesem Uebergange ein so ausgesprochenes Minimum zwischen den Streifen an derselben Stelle sichtbar wäre, wo dies bei der concentrirten Lösung beobachtet worden ist. Befand sich bei der ersten Lösung vor dem Spalt des Apparates eine Stelle des Keils, welche etwa 1,5 cm von der Spitze entfernt war, so erschienen die beiden Streifen ebenso breit wie die dazwischen liegende hellere Partie; wurde bei der 10 mal verdünnteren Lösung eine Stelle des Keils benutzt, welche 10 mal weiter von der Spitze entfernt war, so war nur ein breites Absorptionsband sichtbar, das keine Einzelheiten mehr erkennen liess. — Der Spectraltypus der Lösung 1 gdm^{-3} ist derjenige, welcher bis zu den grössten Verdünnungen erhalten bleibt.[1])

Das Spectrum der ganz concentrirten Lösungen nähert sich insofern bereits dem Spectrum des festen Eosinnatriums, als beide Absorptionsstreifen die gleiche Intensität besitzen. Lässt man eine wässerige Lösung auf einer Glasplatte eintrocknen, so zeigt sie zwei Absorptionsstreifen von gleicher Dunkelheit (Spectrum 9), deren Breite mit der Dicke der Schicht variirt.[2]) Bei einer eingetrockneten alkoholischen Lösung scheinen die Streifen die gleiche Lage zu haben; verglichen mit der concentrirten Lösung 10 gdm^{-3} zeigen sie eine Verschiebung nach dem Roth, welche bei dem linken Streifen besonders deutlich hervortritt.

Die Veränderung des Absorptionsspectrums innerhalb der Concentrationsgrenzen 10 gdm^{-3} und 1 gdm^{-3} beruht wohl auf einem Zerfall von Molecülcomplexen in Einzelmolecüle, sie lässt sich aber nur schwierig aus der Annahme erklären, dass sich die Molecüle in der Lösung 10 gdm^{-3} bereits in ihrer gegenseitigen Wirkungssphäre befinden. Denn da sich in derselben 1 Grammmolecül in 69,2 l, und im gasförmigen Zustande bei Atmosphärendruck die gleiche Menge in 22,3 l befindet, so

1) Mit der Bestimmung des Einflusses dieser Veränderung der Absorption auf das Fluorescenzvermögen der Lösungen bin ich beschäftigt.

2) Die Lage der Streifen stimmt mit der von H. W. Vogel (Monatsber. d. Berl. Akad. 1878. p. 424) für festes Kaliumeosin angegebenen überein.

würde der Lösung ein Druck p von nur etwa $^1/_3$ Atmosphären entsprechen.

Wie bereits erwähnt, bleibt das Absorptionsspectrum für Concentrationen unterhalb 1 gdm^{-3} bei fortschreitender Verdünnung das gleiche. In der gewohnten Weise wurden zwei Lösungen mit einander verglichen:

Lösung 1. $d_1 = 0{,}0433$ cm, $c_1 = 0{,}25$ gdm^{-3}, d. h. $^1/_2$ Mol. $Na_2C_{20}H_6Br_4O_5$ in 1384 l, $p_1 = {}^1/_{124}$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791{,}8$ cm, $c_2 = 0{,}0_4137$ gdm^{-3}, d. h. $^1/_2$ Mol. $Na_2C_{20}H_6Br_4O_5$ in 25,3 Mill. Litern, $p_2 = {}^1/_{2300000}$ Atm.

$c_1 : c_2 = 18250 : 1$.

Lösung 1 zeigte zwei Absorptionsstreifen; der erste begann bei $\lambda = 530$, das Maximum erstreckte sich von $\lambda = 527$ bis 510 und war durch ein Gebiet schwacher Absorption von einem zweiten wesentlich geringeren Maximum getrennt, das sich von 490 bis 482 ausdehnte. Es war also die Partie $\lambda = 499$ bis 490 heller als die Umgebung, auf welcher gerade bei der concentrirten Lösung von der Concentration 10 gdm^{-3} ein Helligkeitsminimum gelegen war (vgl. Spectrum 10 bis 12).

Lösung 2 zeigte, obgleich sie 18250 mal verdünnter war, die gleiche Lage und dasselbe Intensitätsverhältniss der beiden Absorptionsstreifen.

Die in dem Concentrationsintervalle von 10 bis 1 gdm^{-3} beobachtete Aenderung des Absorptionsspectrums zeigt eine Aenderung in der Molecularstructur der gelösten Molecüle an. Es liegt die Vermuthung nahe, dass diese Aenderung auch auf die electrische Leitfähigkeit der Lösungen einen Einfluss haben wird, falls man annehmen darf, dass die Leitfähigkeit in erster Linie von dem Bau der Molecüle abhängt, und dass gegenüber dem Einfluss desselben die Wechselwirkung zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel vernachlässigt werden kann. Es müsste alsdann eine Aenderung in der Absorptionsfähigkeit mit einer anomalen Aenderung der molecularen Leitfähigkeit verbunden sein und umgekehrt.

Nach der Methode von F. Kohlrausch habe ich mittelst des Telephons die Leitfähigkeit bestimmt und für die moleculare Leitfähigkeit verschieden concentrirter Lösungen folgende Werthe erhalten:

Concentration g dm^{-3}	20	10	5	1	0,1
$^1/_2$ Molecül $Na_2C_{20}H_6Br_4O_5$ ist enthalten in	17,3 l	34,6 l	69,2 l	346 l	3460 l
Moleculare Leitfähigkeit . . .	444,9	473,6	496,3	530,7	561,6

Dabei ist die Leitfähigkeit von Hg $= 10^8$ zu Grunde gelegt; die Beobachtungstemperatur betrug 15° C.

Die Aenderung des Absorptionsspectrums im Concentrationsintervalle von 10 gdm^{-3} bis 1 gdm^{-3} kommt also in keiner Weise in dem Verlauf der Werthe der Leitfähigkeit zum Ausdruck. Die Leitfähigkeit zeigt eine stetige Zunahme mit der Verdünnung, wie sich auch bei der graphischen Darstellung, wenn man die Concentrationen als Abscissen, die Leitfähigkeiten als Ordinaten aufträgt, an dem vollkommen regelmässigen Verlauf der betreffenden Curve zeigt.

2) Kaliumeosin. $K_2C_{20}H_6Br_4O_5$. $m = 724{,}1$.

Das Kaliumeosin verhält sich dem Natriumeosin ganz gleich. Die zwei Absorptionsstreifen besitzen für ganz concentrirte Lösungen ebenfalls eine andere Lage und andere Intensitätsverhältnisse als für verdünntere Lösungen. Wurde eine Lösung 6,5 gdm^{-3} in dem spitzen Keil (s. o.) untersucht, so zeigten sich zwei Absorptionsstreifen von nahezu gleicher Intensität, die Lage war nicht merklich verschieden von derjenigen der entsprechenden Streifen bei dem Natriumeosin. Selbst in ganz dünner Schicht waren beide deutlich erkennbar und auch dann beide nahezu von gleicher Dunkelheit. Dagegen war bei der 10 mal verdünnteren Lösung 0,65 gdm^{-3} in dünner Schicht nur der linke Streifen sichtbar; nachdem dieser bei dicker werdender Schicht bereits intensiver und breiter geworden war als der entsprechende der Lösung 6,5 gdm^{-3}, kam ein zweiter Streifen als matter Schatten zum Vorschein, welcher im Vergleich zu dem zweiten Streifen der concentrirten Lösung nach dem Violett zu verschoben war. Das Verhältniss der Intensitäten und die Lage beider Streifen ist sowohl für die concentrirte wie die verdünntere Lösung dieselbe wie für das Natriumeosin, sodass die hierfür angegebene Zeichnung auch für das Kaliumsalz gilt. — Die Aehnlichkeit zwischen Natrium- und Kaliumeosin bleibt auch bestehen, wenn man bei dem Kalium zu grösseren Verdünnungen übergeht. Von Kaliumeosin wurden verglichen:

Lösung 1. $d_1 = 0{,}0479$ cm, $c_1 = 0{,}26\,\mathrm{gdm^{-3}}$, d. h. $^1/_2$ Mol. $K_2C_{20}H_6Br_4O_5$ in 1523 l, $p_1 = {}^1/_{136}$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791{,}8$ cm, $c_2 = 0{,}0_4157\,\mathrm{gdm^{-3}}$, d. h. $^1/_2$ Mol. $K_2C_{20}H_6Br_4O_5$ in 25,2 Mill. Litern, $p_2 = {}^1/_{2200000}$ Atm.

$c_1 : c_2 = 16530 : 1$.

Lage und Aussehen der beiden Absorptionsstreifen war in beiden Lösungen genau das gleiche und zwar das gleiche wie beim Natriumeosin. Die so wesentlich verschieden concentrirten Lösungen besitzen dasselbe Absorptionsspectrum.

Das beobachtete Absorptionsspectrum der verdünnten Lösungen stimmt überein mit den Angaben von Lommel[1]) und Lubarsch[2]).

Die Löslichkeit der vier folgenden Eosinsalze ist so gering, dass von der zur Herstellung der concentrirten Lösung abgewogenen Menge stets noch ein Theil ungelöst blieb. Die Concentration der Ausgangslösung konnte daher immer nur geschätzt werden; absichtlich wurde ihre Concentration eher zu gross als zu klein angenommen, um die Grenze bis zu welcher die Verdünnung getrieben wurde, nicht ohne hinreichende Berechtigung zu gross anzugeben. So ist z. B. die Concentration der Ausgangslösung des Eosinsilbers zu 0,1 $\mathrm{gdm^{-3}}$ angegeben; sie ist eher kleiner als grösser, dementsprechend wäre auch die Concentration der Lösung 2 eher kleiner, sodass also in derselben ein Grammäquivalent vielleicht erst in einer grösseren Anzahl von Litern als in 28,9 Millionen enthalten ist.

Infolge der geringen Löslichkeit war es bei keinem der vier Salze möglich, so concentrirte Lösungen wie für das Natrium- und Kaliumsalz herzustellen und zwischen Platten zu untersuchen. Das bei ihnen beobachtete Absorptionsspectrum entspricht also demjenigen der verdünnten Lösungen des Natrium- und Kaliumeosin.

3) Eosin. $C_{20}H_8Br_4O_5$. $m = 647{,}85$.

Lösung 1. $d_1 = 0{,}1205$ cm, $c_1 = 0{,}08\,\mathrm{gdm^{-3}}$, d. h. $^1/_2$ Mol. $C_{20}H_8Br_4O_5$ in 4049 l, $p_1 = {}^1/_{363}$ Atm.

1) Lommel, Pogg. Ann. **159.** p. 529. 1876.
2) Lubarsch, Wied. Ann. **6.** p. 261. 1879.

Lösung 2. $d_2 = 791{,}8$ cm, $c_2 = 0{,}0_4122$ gdm^{-3}, d. h. $^1/_2$ Mol. $C_{20}H_8Br_4O_5$ in 26,6 Mill. Lit., $p_2 = {}^1/_{2400000}$ Atm.

$c_1 : c_2 = 6557 : 1$.

Beide Lösungen zeigten einen dunklen Absorptionsstreifen und nach dem Violett zu einen sehr matten Schatten, dessen Lage schwer bestimmbar war. Die Streifen hatten in beiden Lösungen dieselbe Lage und zwar ungefähr dieselbe wie in den Lösungen des Natriumeosin.

4) Eosinsilber. $Ag_2C_{20}H_6Br_4O_5 + H_2O$. $m = 879{,}73$.

Lösung 1. $d_1 = 0{,}1205$ cm, $c_1 = 0{,}1$ gdm^{-3}, d. h. $^1/_2$ Mol. $Ag_2C_{20}H_6Br_4O_5$ in 4399 l, $p_1 = {}^1/_{394}$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791{,}8$ cm, $c_2 = 0{,}0_4152$ gdm^{-3}, d. h. $^1/_2$ Mol. $Ag_2C_{20}H_6Br_4O_5$ in 28,9 Mill. Lit., $p_2 = {}^1/_{2600000}$ Atm.

$c_1 : c_2 = 6579 : 1$.

Wiederum sind zwei Streifen sichtbar, ein linker stärkerer, ein rechter schwächerer, nahezu an derselben Stelle wie bei dem Natriumeosin. Lage und Intensitätsverhältniss der Streifen sind in beiden Lösungen die gleichen, eine Veränderung in dem Absorptionsspectrum hat bei der Verdünnung nicht stattgefunden.

Aus der erwähnten Arbeit des Hrn. G. Krüss ist nicht ersichtlich, ob er auch das Silbersalz untersucht hat. Das Silber steht als einwerthiges Metall dem Natrium und Kalium nahe, und das Salz desselben zeigt dementsprechend den Absorptionsstreifen an derselben Stelle wie diejenigen dieser Leichtmetalle, dagegen an einer anderen als die der Schwermetalle.

5) Aluminium-Eosin. $Al_2(C_{20}H_6Br_4O_5)_3$. $m = 2591{,}76$.

Lösung 1. $d_1 = 0{,}1205$ cm, $c_1 = 0{,}2$ gdm^{-3}, d. h. $^1/_6$ Mol. $Al_2(C_{20}H_6Br_4O_5)_3$ in 2160 l, $p_1 = {}^1/_{581}$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791{,}8$ cm, $c_2 = 0{,}0_4305$ gdm^{-3}, d. h. $^1/_6$ Mol. $Al_2(C_{20}H_6Br_4O_5)_3$ in 14,2 Mill. Lit., $p_2 = {}^1/_{3800000}$ Atm.

$c_1 : c_2 = 6557 : 1$.

Beide Lösungen zeigten einen intensiven Absorptionsstreifen an derselben Stelle, derselbe begann bei $\lambda = 527$, das Maximum erstreckte sich von 520 bis 504, es folgte ein Halbschatten bis 497. (Vgl. Spectrum 13.) Wie bei den vier zuerst besprochenen Eosinsalzen scheint ausser diesem Streifen nach dem Violett zu noch ein zweiter matter Schatten vorhanden zu sein, es war

jedoch nicht möglich, denselben sicher festzustellen, geschweige seine Lage anzugeben.

Die Lage des intensiven Streifens ist verschieden von derjenigen des entsprechenden Streifens der vorhergehenden Salze.

6) Kupfer-Eosin. $CuC_{20}H_6Br_4O_5$. $m = 709{,}15$.

Lösung 1. $d_1 = 0{,}0479$ cm, $c_1 = 0{,}22\ gdm^{-3}$, d. h. $^1/_2$ Mol. $CuC_{20}H_6Br_4O_5$ in 1612 l, $p_1 = {}^1/_{144}$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791{,}8$ cm, $c_2 = 0{,}0_4133\ gdm^{-3}$, d. h. $^1/_2$ Mol. $CuC_{20}H_6Br_4O_5$ in 26,6 Mill. Lit., $p_2 = {}^1/_{2400000}$ Atm.

$c_1 : c_2 = 16540 : 1$.

Die Lösungen zeigten ebenso wie diejenigen des Aluminium-Eosin einen intensiven Absorptionsstreifen, auf dessen rechter Seite ein zweiter matter Streifen vermuthet wurde. Die Lage des ersteren ist in beiden Lösungen die gleiche und zwar so nahe dieselbe wie bei dem Aluminiumsalz, dass die für dieses gegebene Zeichnung auch für das Kupfersalz gelten kann.

Der Absorptionsstreifen hat also ebenso wie bei dem Aluminiumeosin auch in der verdünnten Lösung des Kupfereosin eine andere Lage als in den Lösungen der vier ersten Eosinsalze.

Die Beobachtungen der Eosinsalze geschahen in der Weise, dass die Absorptionsspectren der zusammengehörigen Lösungen eines Salzes nicht nur unter einander, sondern auch mit demjenigen eines Salzes derselben und eines Salzes der anderen Gruppe verglichen wurden. Es ergaben sich dabei folgende Resultate:

1) Natrium- und Kaliumeosin besitzen in concentrirten Lösungen, etwa oberhalb der Concentration 1 gdm^{-3}, ein anderes Absorptionsspectrum als in verdünnten Lösungen. 2) Unterhalb dieser Concentration hat die Verdünnung bei diesen beiden und ebenso bei den übrigen Salzen keine Veränderung des Spectrums zur Folge. 3) Unterhalb der Concentration 1 gdm^{-3} hat der für die Eosinsalze charakteristische intensive Absorptionsstreifen für die Salze derselben Gruppe nahezu die gleiche, für die beiden Gruppen jedoch eine verschiedene Lage. 4) Selbst in den äussersten Verdünnungen zeigt das Spectrum keines einzigen Salzes das Bestreben, in dasjenige eines Salzes der anderen Gruppe überzugehen.

Z. B. zeigten Natriumeosin und Kupfereosin selbst in Lösungen, welche 1 Grammäquivalent erst in ungefähr 25 Mill. Litern enthielten, den Absorptionsstreifen nicht an derselben Stelle, vielmehr machte sich auch bei diesem Verdünnungsgrade noch der specifische Einfluss geltend, den die Bindung der Gruppe $C_{20}H_6Br_4O_5$ an die verschiedenen Metalle Natrium und Kupfer auf ihre Absorptionsfähigkeit ausübt.

III. Vergleich der Beobachtungsresultate mit den Folgerungen der Dissociationshypothese von Arrhenius.

Wie bereits in der Einleitung (p. 6) hervorgehoben wurde, besitzen wir in der Absorptionsspectralanalyse eine sehr empfindliche Methode sowohl die Constanz, wie die Aenderung in der Constitution eines Körpers nachzuweisen.

Aendert sich das Absorptionsspectrum einer gelösten Substanz mit der Concentration der Lösung, so kann diese Aenderung vor Allem durch die folgenden Umstände bedingt sein[1]): 1) Durch den Zerfall von absorbirenden Molecülcomplexen in Einzelmolecüle; Steigerung der Temperatur würde in demselben Sinne wirken wie die Verdünnung. 2) Dadurch, dass in concentrirten Lösungen die gelösten Molecüle in ihre gegenseitige Wirkungssphäre eindringen, während dieser Einfluss der Molecüle aufeinander in den verdünnten Lösungen nicht vorhanden ist. 3) Durch eine chemische Veränderung, und zwar etwa durch eine Zersetzung der gelösten Substanz durch das Lösungswasser, also durch eine Hydrolyse, oder durch Bildung von Hydraten. Besitzt das Hydrat einen anderen Absorptionsstreifen wie die ursprüngliche Substanz, so nimmt seine Intensität mit wachsender Verdünnung zu, mit steigender Temperatur ab, indem bei höheren Temperaturen ein Theil der gebildeten Hydrate sich in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelt. 4) Durch den Zerfall der absorbirenden Molecüle in ihre Ionen, also durch die sogenannte Dissociation.

Wir beschränken uns darauf, zu untersuchen, welche Aenderungen das Absorptionsspectrum einer gelösten Substanz bei zunehmender Verdünnung infolge dieser letzteren Art der Dissociation erleiden muss.

1) Vgl. E. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 514. 1878.

Dieselbe liegt der von Hrn. Arrhenius[1]) entwickelten Theorie zu Grunde. Nach derselben ist in den concentrirten Lösungen leitender Substanzen ein Theil der gelösten Molecüle in electrisch geladene Ionen zerfallen, dissociirt; die Dissociation nimmt mit der Verdünnung zu, bis bei unendlicher Verdünnung der Grenzzustand erreicht wird, in welchem alle Molecüle in ihre Ionen zerfallen sind. Diesem Grenzzustande sollen sich die verschiedenen Substanzen bereits bei endlichen Verdünnungen in mehr oder minder hohem Maasse nähern. Der „Dissociationsgrad", d. h. das Verhältniss der in der Lösung befindlichen dissociirten zu der Gesammtzahl der gelösten Molecüle, wird u. a. mit Hülfe der molecularen electrischen Leitfähigkeit bestimmt.

Wenn sich bereits geringe Aenderungen in dem Bau des Molecüls in seinem Absorptionsspectrum aussprechen, wie dies zahlreiche Versuche zeigen, *so muss es um so mehr der Fall sein, bei dem stärksten Eingriff, den ein Molecül überhaupt erleiden kann, nämlich bei dem Zerfall in seine Ionen*, wie ihn die Dissociationshypothese voraussetzt.

Aus dieser Hypothese ergeben sich somit die beiden Folgerungen:

1) Muss das Absorptionsspectrum der concentrirten, wenig dissociirten Lösung eines Körpers verschieden sein von demjenigen der sehr verdünnten, nahezu vollkommen dissociirten, weil die Absorption in der ersteren hauptsächlich durch die nichtdissociirten, in der zweiten durch die dissociirten Molecüle hervorgerufen wird.

2) Muss bei hinreichender Verdünnung, bei welcher der Grenzzustand der Dissociation erreicht ist, das Absorptionsspectrum verschiedener Salze desselben gefärbten Metalles (resp. derselben gefärbten Säure) das gleiche werden, vorausgesetzt, dass in den dissociirten Lösungen der betreffenden Salze die Absorption durch das gleiche Ion ausgeübt wird.

Diese beiden Folgerungen sind experimentell noch nicht geprüft worden; auf die zweite deutet eine Bemerkung von Traube[2]) hin, welcher gegen die Dissociationshypothese den

1) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. **1.** p. 631. 1887.
2) J. Traube, Chem. Ber. **23.** p. 3521. 1890.

Einwand erhob, dass selbst in den verdünntesten Lösungen, in welchen die Dissociation vollkommen ist, die Eisenverbindungen $K_9Fe(CNS)_{12}$, $KFe_2(CN)_6$, $FeSO_4$ und $FeCl_3$ verschiedene Farbe zeigen. Arrhenius[1]) hat darauf erwidert, dass nach der Hypothese bei den ersten beiden Verbindungen die Färbung nicht von freien Eisenionen herrührt, sondern durch die in beiden Fällen verschiedenen Ionen $Fe(CNS)_{12}$ und $Fe_2(CN)_6$ bedingt sei, dass also die Voraussetzung unserer Folgerung 2 nicht erfüllt sei. Die verschiedene Färbung der Lösungen von Eisensulfat und -chlorid soll sich nach Arrhenius daraus erklären, dass das abgespaltene Ion Fe im ersten Falle mit zwei, im zweiten mit drei mal so grossen Electricitätsmengen geladen ist. Es ist zwar zunächst weder nach der Aethertheorie, noch nach der electromagnetischen Lichttheorie zu sehen, wieso die statischen Ladungen der Ionen ihre Schwingungsdauer beeinflussen sollten, es mag jedoch ausdrücklich hervorgehoben werden, dass bei den oben behandelten Gruppen der Chrom-, Uranyl- und Eosin-Salze nicht nur innerhalb jeder Gruppe das nach der Theorie abgespaltene Ion, welches die Absorption hervorruft, das gleiche ist, sondern dass es auch stets mit der gleichen Electricitätsmenge geladen ist. Dieses Ion ist für die ersten fünf Chromsalze Cr geladen mit drei, für die Uransalze UO_2 geladen mit zwei, für die Eosinsalze $C_{20}H_6Br_4O_5$ geladen mit zwei Electricitätsmengen.

Inwieweit die beiden aus der Theorie gezogenen Folgerungen von den Resultaten der Beobachtung bestätigt werden, möge im Folgenden untersucht werden, und zwar für diejenigen Körper, deren Dissociationsgrad in den Lösungen sich aus vorliegenden Bestimmungen ihrer electrischen Leitfähigkeit berechnen lässt, sowie für die Eosinsalze.

A) Die moleculare Leitfähigkeit der Pikrinsäure ist von Ostwald[2]) bestimmt worden für Moleculargehalte von 1 Grammäquivalent in $v = 32$ bis $v = 1024$ l. Innerhalb dieses Intervalles nimmt sie zu von 3176 bis 3605 (die Leitfähigkeit von $Hg = 10^8$ gesetzt), welcher Werth dem Grenzwerth für unendlich verdünnte Lösungen nahe kommt. Nach der Hypothese

1) S. Arrhenius, Chem. Ber. 24. p. 225. 1891.
2) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie. 1. p. 74. 1887.

ist also bereits in der oben, bei den Absorptionsversuchen benutzten, concentrirten Lösung, welche 1 Molecül in $v = 25$ l enthielt, die grössere Anzahl der Molecüle dissociirt. Die Beobachtungsresultate der Pikrinsäure können daher nicht zur Prüfung der im Obigen aus der Hypothese abgeleiteten Folgerungen herangezogen werden.

Die Versuche mit Kaliumchromat und -bichromat gestatten nicht in einfacher Weise die Schlüsse aus der Dissociationstheorie zu prüfen, da die Verschiebung der Absorptionsgrenze auf eine chemische Veränderung zurückzuführen ist, wie auch Walden aus seinen Leitfähigkeitsbestimmungen schliesst (s. oben p. 18). Es würde also mit der Verdünnung nicht eine einfache Dissociation, sondern gleichzeitig eine chemische Umsetzung vor sich gehen.

Die moleculare Leitfähigkeit des Kaliumferricyanid ist von Walden[1]) bestimmt worden; dieselbe nimmt zu von 1213 bei einem Moleculargehalt von 1 Aequivalentgewicht in $v = 32$ l bis 1530 bei $v = 1024$ l. Der Werth 1530 nähert sich dem Grenzwerth der Leitfähigkeit für unendlich verdünnte Lösungen; noch mehr würde ihm die Leitfähigkeit der oben bei den Absorptionsversuchen benutzten verdünnten Lösung (2) nahe kommen, bei welcher $v = 2747$ l war. Für die obige concentrirte Lösung (1) war $v = 0{,}4$ l, ihre Leitfähigkeit ist also sicher kleiner 1200, sodass der Dissociationsgrad für Lösung 1 höchstens $^4/_5$, für Lösung 2 etwa gleich 1 ist. In einem Unterchied des Absorptionsspectrums kam dieser verschiedene Dissociationsgrad jedoch nicht zum Ausdruck, es bestätigte sich also die erste Folgerung aus der Hypothese von Hrn. Arrhenius nicht.

Für Kupfersulfat ist die electrische Leitfähigkeit von F. Kohlrausch[2]) bestimmt worden. Sie wächst von 150 bei dem Moleculargehalt von 1 Grammäquivalent in $v = {}^1/_3$ Liter bis 873 bei $v = 500$ l, bis 1086 für $v = 100\,000$ l. Der Werth 1086 dürfte sich dem Grenzwerth für unendliche Verdünnung nähern. Bei dem Uebergang von der ersten Lösung zur zweiten wächst also der Dissociationsgrad nach der Theorie von 150/1086

1) P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **1.** p. 541. 1887.
2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26.** p. 196. 1885.

= 0,14 bis 873/1086 = 0,8. Diesen Lösungen liegen die im Obigen hinsichtlich ihrer Absorption untersuchten Concentrationen nahe, von denen Lösung 1 ein Aequivalent in 0,37 l, Lösung 2 in 325 l enthielt.

Der Charakter des Absorptionsspectrums blieb trotz der wesentlich zunehmenden Dissociation in beiden Lösungen der gleiche. Die in Lösung 2 beobachtete Verschiebung der Absorptionsgrenze im Roth ist auf die Absorption des Lösungswassers zurückzuführen. Es bestätigte sich also die obige erste Folgerung wiederum nicht.

B) Von den Chromsalzen kommen bezüglich der zweiten Folgerung nur die ersten fünf Salze in Betracht, da sich bei dem oxalsauren Chromoxydkali das Cr nicht als freies Ion abspalten würde.

Für Chromisulfat wächst die Leitfähigkeit nach den Bestimmungen von Walden[1]) von 630 bis 1198, wenn der Gehalt von 1 Grammäquivalent in $v = 32$ l bis in $v = 1024$ l abnimmt. Der Maximalwerth für unendliche Verdünnungen ist dabei noch nicht erreicht. Der Unterschied der Concentrationen der bei den Absorptionsversuchen untersuchten zwei Lösungen ist zwar wesentlich grösser — für die erste war $v = 2{,}6$ l, für die zweite $v = 2250$ l — trotzdem ist die Dissociation auch in der letzteren wohl noch nicht als beendet zu betrachten.

Die Spectra beider Lösungen zeigten (ebenso wie bei einigen anderen Chromsalzen) den Unterschied, dass in der verdünnten Lösung im Vergleich mit der concentrirten der Absorptionsstreifen sehr viel blasser erschien, dafür aber die Absorption des violetten Endes zugenommen hatte. Vom Standpunkte der Dissociationshypothese könnte man das Verblassen des Streifens aus der Abnahme der nicht-dissociirten, den Streifen hervorrufenden Molecüle, die Zunahme der totalen Absorption des violetten Endes aus der Zunahme der dissociirten Molecüle erklären, welche demnach durch eine Absorption im Violett charakterisirt sein würden. Dementsprechend wäre ferner zu schliessen, dass bei denjenigen Chromsalzen, welche keine Veränderung des Absorptionsspectrums zeigten,

1) P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 541. 1887.

die Verdünnung noch nicht stark genug gewesen sei, während bei dem Chromalaun und essigsauren Chromoxyd das völlige Verschwinden des Streifens und die Ausdehnung der Absorption des violetten Endes fast über das ganze Spectrum die Vollendung der Dissociation anzeige. Die Gleichheit der Spectren der verdünnten Lösungen dieser beiden Salze, welche von allen Spectralfarben nur das äusserste Roth erkennen lassen, würde also durch die Absorption des in beiden in gleicher Weise vorhandenen Ion Cr bedingt sein.

Ausser durch die mit der Verdünnung fortschreitende Dissociation lassen sich jedoch die sämmtlichen Veränderungen in den Sprectren der Chromsalze auch durch die Annahme einer Hydrolyse erklären. Sollte sich z. B. in stark verdünnten Lösungen nach den Formeln:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O = Cr_2(OH)_6 + 3\,H_2SO_4$$
$$Cr_2(C_2H_3O_2)_6 + 6\,H_2O = Cr_2(OH)_6 + 6\,C_2H_4O_2$$

ein die Absorption bedingendes colloides Chromoxydhydrat und daneben eine je nach dem gelösten Salze verschiedene, farblose Säure bilden, so würde dadurch ebenfalls eine Verminderung der unveränderten Molecüle, also ein Verblassen des Absorptionsstreifens hervorgerufen werden. Ausserdem könnte aber, wenn sich unter Umständen alle gelösten Molecüle in das Hydrat umgesetzt haben, der Streifen überhaupt verschwinden, und es könnten die in concentrirter Lösung verschiedenen Spectra verschiedener Salze bei starker Verdünnung den gleichen Typus annehmen. Für diese Erklärung der Aenderung der Absorptionsspectra aus einer chemischen Veränderung der verdünnten Lösungen und nicht infolge der Dissociation spricht vor allem auch der Umstand, dass das Spectrum der verdünnten essigsauren Chromoxydlösung gleich nach der Herstellung keine Abweichung von demjenigen der concentrirten Lösung zeigte, sondern dass die Veränderung erst beobachtet wurde, nachdem die Lösung eine Zeit lang gestanden hatte.

Die Veränderungen des Spectrums, welche bei einigen Chromsalzen infolge der Verdünnung beobachtet worden sind, lassen sich demnach vollkommen aus der Annahme einer Hydrolyse erklären, sodass sie nicht als Bestätigungen der Dissociationshypothese angesehen werden können.

C) Ueber die Leitfähigkeit der Uranylsalze liegen meines

Wissens keine Beobachtungen vor; der Dissociationsgrad der im Obigen untersuchten Lösungen lässt sich daher nicht berechnen. Bis zu den angewandten Verdünnungen blieb die Lage der Absorptionsstreifen ungeändert, und die Spectra verschiedener Salze blieben auch für sehr geringe Concentrationen voneinander verschieden. Es zeigten sich also die beiden aus der Dissociationshypothese abgeleiteten Folgerungen (s. p. 41) innerhalb der Versuchsgrenzen wiederum nicht bestätigt.

D) In gleicher Weise führen die Beobachtungsresultate der Eosinsalze zum Widerspruch mit den aus der Dissociationshypothese gezogenen Folgerungen. Den Beobachtungen an diesen letzteren Salzen kommt insofern für die vorliegende Frage eine erhöhte Bedeutung zu, als die angewandten Verdünnungen diejenigen der anderen untersuchten Substanzen wesentlich übertreffen. Die Concentrationen waren so gering, dass die Lösungen nach den meisten anderen physikalischen Beobachtungsmethoden überhaupt nicht mehr hätten untersucht werden können.

Die Leitfähigkeit der meisten Eosinsalze ist noch nicht bestimmt (über diejenige des Eosinnatriums s. oben p. 35). Wie ich mich überzeugt habe, leiten die Salze sämmtlich in wässeriger Lösung die Electricität, sie sind also Electrolyte und als solche nach der Hypothese in ihren Lösungen als dissociirt aufzufassen.

Bei den meisten Eosinsalzen war bereits die Ausgangslösung so verdünnt, dass die Dissociation schon ziemlich weit vorgeschritten sein müsste. Ein Grammäquivalent war erst in ein oder mehreren Tausend Litern enthalten. Es würde sich an diesen Salzen also die erste Folgerung über die Aenderung der Absorption mit fortschreitender Dissociation nicht prüfen lassen. Anders liegt dies mit der zweiten Folgerung, nach welcher bei vollkommener Dissociation die verschiedenen Salze derselben Säure das gleiche Absorptionsspectrum besitzen sollen, vorausgesetzt, dass in ihnen die Absorption durch das gleiche Ion ausgeübt wird.

Aus den beobachteten Salzen wähle ich Natrium- und Kupfer-Eosin aus. Die verdünnte Lösung des ersten enthielt 1 Grammäquivalent in 25,3 Millionen Litern, diejenige des

zweiten in 26,6 Millionen Litern. Es sind dies Verdünnungen, in denen die Dissociation wohl als vollendet anzunehmen ist. Die Ionen in der ersten Lösung sind Na und $C_{20}H_6Br_4O_5$, in der zweiten Cu und $C_{20}H_6Br_4O_5$. Der Absorptionsstreifen wird nicht durch die ersten Ionen, sondern durch das in beiden Lösungen gleiche, mit der gleichen Electricitätsmenge geladene Ion $C_{20}H_6Br_4O_5$ hervorgebracht. Es sind also die Voraussetzungen der zweiten Folgerung sämmtlich erfüllt, es müsste der Absorptionsstreifen somit in beiden Lösungen die gleiche Lage haben.

Im Gegensatz dazu zeigen die Beobachtungen, dass der Streifen selbst bis zu den äussersten Verdünnungen im Natriumeosin eine andere Lage behält als im Kupfereosin. Diese Erscheinung steht mit der Dissociationshypothese nicht im Einklang. Wenn auch viele andere physikalische Erscheinungen zu dem Schluss führen, dass die Molecüle sich in den Lösungen so verhalten, als ob sie dissociirt seien, so ist durch das Studium der Absorptionsspectra der directe Nachweis geliefert, dass sie nicht dissociirt sind. Denn das verschiedene Spectrum selbst der verdünntesten Eosinnatrium- und Eosinkupferlösungen beweist, dass selbst in solchen Verdünnungen, in denen eine vollkommene Dissociation eingetreten sein müsste, der Atomcomplex $C_{20}H_6Br_4O_5$ noch an das Na_2 bezw. Cu gebunden ist.

Wollte man die constante Lage der Absorptionsstreifen selbst in den äussersten Verdünnungen daraus erklären, dass die abgespaltenen Ionen die Absorption während der Dauer ihres Zusammentreffens ausüben, wo sie sich also verhalten würden, wie die nicht-dissociirten Molecüle, so wäre zu entgegen, dass nach der Berechnung von Hoorweg[1]) bereits für die Molecüle der Gase unter Atmosphärendruck die Dauer des Stosses sehr klein ist im Verhältniss zu der Zeit, welche zwischen zwei Zusammenstössen verstreicht. Bei den verdünnten Lösungen entspricht der Grad der Vertheilung einem ganz geringen Bruchtheil dieses Druckes, die Zeit, während welcher sich die Ionen in der gegenseitigen Wirkungssphäre befinden, wäre also entsprechend kleiner, viel zu klein, um die

1) J. L. Hoorweg, Arch. néer. **11.** p. 131. 1876; Beibl. **1.** p. 209. 1877.

constante Lage und die unveränderte Intensität des Absorptionsstreifens dieser verdünnten Lösungen zu erklären.

Resultate.

Die bereits am Schlusse der einzelnen Abschnitte zusammengefassten Resultate der Beobachtung ergeben also:

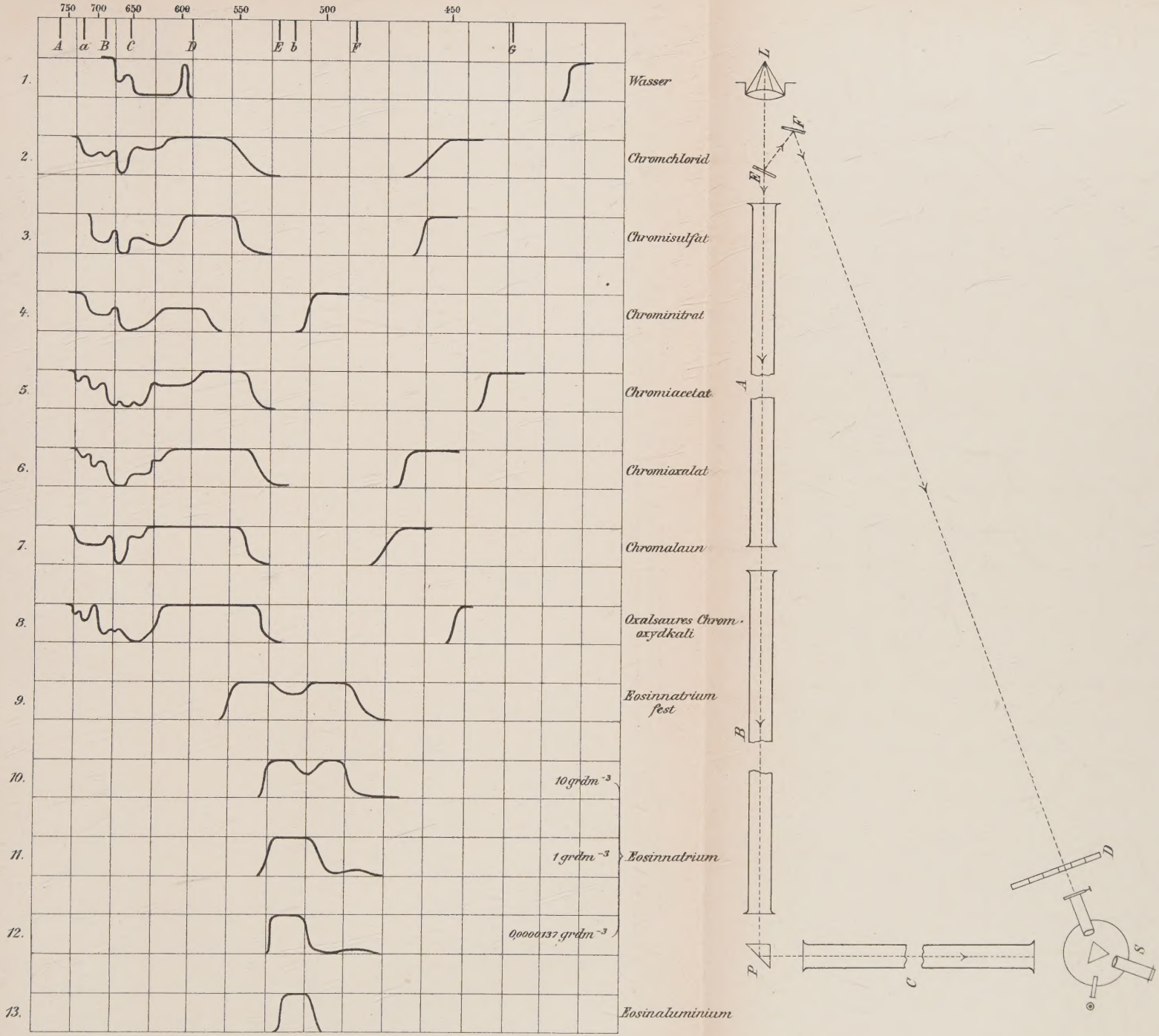
1) Das Beer'sche Absorptionsgesetz besitzt für Lösungen mancher Salze innerhalb sehr weiter Concentrationsintervalle Gültigkeit; es zeigte sich bestätigt, selbst wenn der dem Salzgehalt der Lösung entsprechende Gasdruck von $^1/_{380000}$ Atm. bis zu 25 Atmosphären anstieg. — Die scheinbaren Abweichungen von dem Gesetz sind auf chemische oder physikalische Aenderungen der Lösungen zurückzuführen.

2) Die Unterschiede im Absorptionsspectrum der Salze eines Metalles mit verschiedenen Säuren oder einer Säure mit verschiedenen Metallen bleiben selbst in sehr verdünnten Lösungen bestehen.

3) Die beiden Folgerungen (s. p. 41), welche sich aus der Dissociationshypothesê von Hrn. Arrhenius für die Absorptionsspectra ergeben, zeigen sich durch die Beobachtungen nicht bestätigt. — Bei den Eosinsalzen war die Verdünnung so stark, dass erst in Millionen von Litern 1 Grammäquivalent des gelösten Körpers enthalten war, sodass also nach der Hypothese eine vollkommene Dissociation der gelösten Molecüle anzunehmen war. Nach der zweiten Folgerung müssten die verschiedenen Eosinsalze das gleiche Absorptionsspectrum besitzen. Es war dies jedoch nicht der Fall, vielmehr besass selbst in den verdünnten Lösungen der Absorptionsstreifen bei den Salzen der Leichtmetalle eine andere Lage als bei denjenigen der Schwermetalle. Diese Thatsache der Erfahrung steht mit der Hypothese in Widerspruch. —

Zum Schluss benutze ich die Gelegenheit, Hrn. Prof. Dr. E. Wiedemann, in dessen Laboratorium ich die vorliegende Arbeit ausgeführt habe, für vielseitige Rathschläge, ferner Hrn. Privatdocent Dr. H. Ebert für die liebenswürdige Unterstützung bei den Beobachtungen auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Physikal. Inst. d. Univ. Erlangen, Mai 1891.



Knoblauch.

Autogr. Anst. von Alfr. Müller, Leipzig R.